N° d'ordre : 474. E
Archives CNRS : AO. 2494

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Guy GOLDSTEIN
Ingénieur E.N.S.C.S.
Assistant à la Faculté des Sciences de Strasbourg

1re THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ISOPOLYANIONS TUNGSTIQUES ET DE LEURS INTÉRACTIONS AVEC L'ÉLECTRODE DE VERRE

2e THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 29 Juin 1968 devant la Commission d'Examen :

MM. J. BYE — Président

J.-P. ADLOFF
J.-P. SCHWING — Examinateurs

N° d'ordre : 474. E
Archives CNRS : AO. 2494

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Guy GOLDSTEIN
Ingénieur E.N.S.C.S.
Assistant à la Faculté des Sciences de Strasbourg

1re THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ISOPOLYANIONS TUNGSTIQUES ET DE LEURS INTÉRACTIONS AVEC L'ÉLECTRODE DE VERRE

2e THÈSE

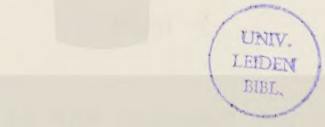
PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 29 Juin 1968 devant la Commission d'Examen :

MM. J. BYE — Président

J.-P. ADLOFF, J.-P. SCHWING — Examinateurs

Digitized by the Internet Archive
in 2026



https://archive.org/details/IA41552711_0003

UNIVERSITE DE STRASBOURG
FACULTE DES SCIENCES

Doyen : Professeur J.H. VIVIEN

Doyens Honoraires : A. KIRRMANN, P. LACROUTE, H.J. MARESQUELLE, G. MILLOT

Professeurs Honoraires : P. DE BEAUCHAMP, L. BOISSELET, H. CARTAN, G. CERF, C. CHABAUTY, A. CHRETIEN, J. DENY, Ch. EHRESMANN, M. FRECHET, H. GAULT, Mle S. GILLET, A. HEE, R. HOCART, A. KIRRMANN, G. LEMEE, P. L'HERITIER, A. LICHNEROWICZ, L. NEEL, Ch. SADRON, E. TERROINE, R. THIRY, H. VILLAT, H. WEISS, Et. WOLFF, J. YVON.

Maître de Conférences Honoraire : R. WEIL.

Professeurs :

H.J. MARESQUELLE	T.	Biologie végétale
A. ROUSSEL	T.	Calcul différentiel et intégral et théorie des fonctions
H. FORESTIER	T.	Chimie générale
J. ROTHE	T.	Physique du Globe
P. LACROUTE	T.	Astronomie
J.H. VIVIEN	T.	Zoologie et Embryologie expérimentale
A. MAILLARD	T.	Physicochimie du Pétrole
S. GORODETZKY	T.	Physique générale et Physique nucléaire
L. SACKMANN	T.	Mécanique des Fluides
J. BYE	T.	Chimie Physique
R. LOMBARD	T.	Chimie organique
Mle M. PEREY	T.	Chimie nucléaire
S. GOLDSZTAUB	T.	Minéralogie et Pétrographie
P. JOLY	T.	Biologie générale
H. BENOIT	T.	Physicochimie macromoléculaire
P. CUER	T.	Physique générale et physique corpusculaire
G. MILLOT	T.	Géologie et Paléontologie
R. LECOLAZET	T.T.P.	Physique du Globe
H. SAUCIER	T.T.P.	Minéralogie
R. ROHMER	T.	Chimie minérale
Mle A. GAGNIEU	T.T.P.	Botanique
S. NIKITINE	T.	Physique générale
F. STUTINSKY	T.	Physiologie générale
B. WURTZ	T.T.P.	Chimie biologique
J. BRENET	T.	Electrochimie
G. OURISSON	T.T.P.	Chimie
A. COCHE	T.T.P.	Physique nucléaire
R. CERF	T.	Physique générale
J. FRENKEL	T.T.P.	Mathématiques
P. TAGLANG	T.	Physique
J.P. LONCHAMP	T.T.P.	Physique
A. DELUZARCHE	T.T.P.	Chimie
J.B. DONNET	T.T.P.	Chimie Physique
R. ARMBRUSTER	T.T.P.	Physique
A. ROCHE	T.T.P.	Physique du Globe
L. HIRTH	T.	Microbiologie
A. SIGOT	P.S.C.	Zoologie
J. COGNE	T.T.P.	Géologie
A. FUCHS	T.	Mécanique rationnelle

A. GALLMANN	T.T.P.	Physique
P. MIALHE	T.T.P.	Physiologie animale
J.P. EBEL	T.	Chimie biologique
J. PARROD	T.T.P.	Chimie
R. WEY	T.T.P.	Chimie
Mme D. MAGNAC	T.T.P.	Physique
M. DAUNE	P.S.C.	Physique
J.P. ADLOFF	T.T.P.	Chimie nucléaire
D. BERNARD	T.T.P.	Méthodes mathématiques de la physique
M. ZISMAN	T.T.P.	Mathématiques
E. DANIEL	T.	Physique expérimentale
P. CHEVALLIER	T.	Physique
J. GREMILLARD	T.T.P.	Mécanique des Fluides
P. CARTIER	T.	Mathématiques M.P.C.
G. REEB	T.	Topologie
F. NORGUET	T.	Analyse supérieure
R. CHAUVIN	T.	Psychophysiologie
J. WUCHER	P.S.C.	Physique
Mme M. BRINI	P.S.C.	Chimie
G. PERNY	P.S.C.	Physique
R. BARO	P.S.C.	Physique
H. DURANTON	P.S.C.	Botanique
R. WEISS	T.T.P.	Chimie
P. FEDERLIN	T.T.P.	Chimie
J. LERAY	P.S.C.	Physique
J.P. SCHWING	P.S.C.	Chimie
M. SIESKIND	P.S.C.	Physique
G. MONSONEGO	P.S.C.	Physique mathématique
P. GABRIEL	T.T.P.	Mathématiques
C. WIPPLER	T.	Physicochimie des Hauts Polymères industriels
P.A. MEYER	T.T.P.	Mathématiques
G. WEILL	P.S.C.	Physique
J.M. BLOCH	T.	Chimie
A. CLAUSS	P.S.C.	Chimie
E. FOLLENIUS	P.S.C.	Zoologie
J. LUCAS	P.S.C.	Géologie
G. GLAESER	T.	Mathématiques
J.J. THIEBOLD	P.S.C.	Biologie animale

Professeurs Associés :

S.R. DE GROOT	Physique
K. VESELY	Physicochimie macromoléculaire
R. MARCHESSAULT	Physicochimie macromoléculaire
G. LUMER	Mathématiques
R. MORIARTY	Chimie organique
J. AUSLANDER	Physique corpusculaire

Maîtres de Conférences

H. DANAN	Physique
Mme Ch.WINTER	Physique
J.P. EBERHART	Minéralogie
Mme D. CAGNIANT	Chimie
X. FERNIQUE	Mathématiques
J. STREITH	Chimie
J.H. WEIL	Chimie Biologique
F. GAUTIER	Physique propédeutique
G. SUTTER	Physique électronique
D. FOATA	Mathématiques
J.L. VERDIER	Mathématiques
J.M. LEHN	Chimie
Cl. ROBERT	Physique
M. LACROUTE	Biologie végétale
M. GOUNOT	Botanique
J. PRADINES	Mathématiques
A. GIRARDIE	Biologie animale
F. BECKER	Physique mathématique
J. DEHAND	Chimie minérale
Cl. GODBILLON	Mathématiques
M. KAROUBI	Mathématiques
A. MIGNOT	Mathématiques appliquées

Maîtres de conférences Associés :

V. AVANISSIAN	Mathématiques
R.A. MASSY-WESTROPP	Chimie organique
Ch. JEFFORD	Chimie organique

Secrétaire : G. SAINT-PE

Aux miens

En témoignage de toute
mon affection.

A Monsieur le Professeur Jean Paul SCHWING

En témoignage de profonde
et respectueuse gratitude

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Physique et d'Electroanalyse de la Faculté des Sciences de Strasbourg.

Je prie Monsieur le Professeur SCHWING d'accepter l'expression de ma vive reconnaissance pour la bienveillance avec laquelle il m'a accueilli dans son laboratoire et pour la sollicitude avec laquelle il m'a guidé dans ces recherches et aidé dans la rédaction.

Mes remerciements vont à mes camarades de laboratoire pour les années passées à leur côté.

Je remercie également Madame FELLERATH, Messieurs MAIRE et WECHSLER pour leur collaboration.

Que Messieurs les Professeurs J. BYE et J.P. ADLOFF, qui ont bien voulu accepter de juger cette thèse, veuillent bien accepter ici mes remerciements les plus respectueux.

P L A N

Page

INTRODUCTION GENERALE 1

PREMIERE PARTIE : Comportement anormal de l'électrode de verre dans certains milieux

I) Généralités

A) Structure d'un verre 5

B) Expériences préliminaires 7

II) Dérive du potentiel de l'électrode de verre en présence de tungstates, molybdates, vanadates, phosphates, borates, arsénites, arséniates et d'ions Al^{3+} 11

III) Dissolution de SiO_2 dans les solutions tungstiques, molybdiques et vanadiques

A) Méthode de dosage 18

B) Etude de la dissolution dans le cas des électrodes de verre 21

C) Etude de la dissolution dans le cas de la poudre de verre 22

IV) Fixation de MoO_4^{2-} et de WO_4^{2-} sur le verre

A) Sur un tube de verre 25

B) Sur de la poudre de verre 27

C) Sur l'électrode de verre 29

V) Essai d'interprétation

A) Dérive du potentiel en fonction du logarithme de la quantité de tungstène fixé 32

B) Dérive du potentiel en fonction du critère de Rawson 36

C) Critères géométriques et critères énergétiques . 40

VI) Conclusions 40

DEUXIEME PARTIE : Etude de l'effet de la force ionique sur les équilibres de condensation des tungstates

I) Introduction 43

II) Etude potentiométrique

A) Préparation des solutions 44

1) Composition des solutions 45

2) Dispositif expérimental 47

3) Purification des produits 50

B) Méthodes permettant d'interpréter les résultats 56

1) Méthode de la surface potentiométrique 56

2) Méthode des réductions successives 61

3) Méthode "core + links" 65

C) Travail expérimental et interprétation des résultats 70

1) Généralités 70

2) Résultats expérimentaux (NaCl 3M) et interprétation 74

3) Résultats expérimentaux (NaCl 0,5M) et interprétation 99

4) Comparaison des résultats obtenus pour les systèmes d'isopolyanions tungstiques et molybdiques 106

5) Conclusions 108

III) Etude polarographique

A) Généralités 109

B) Préparation des solutions 111

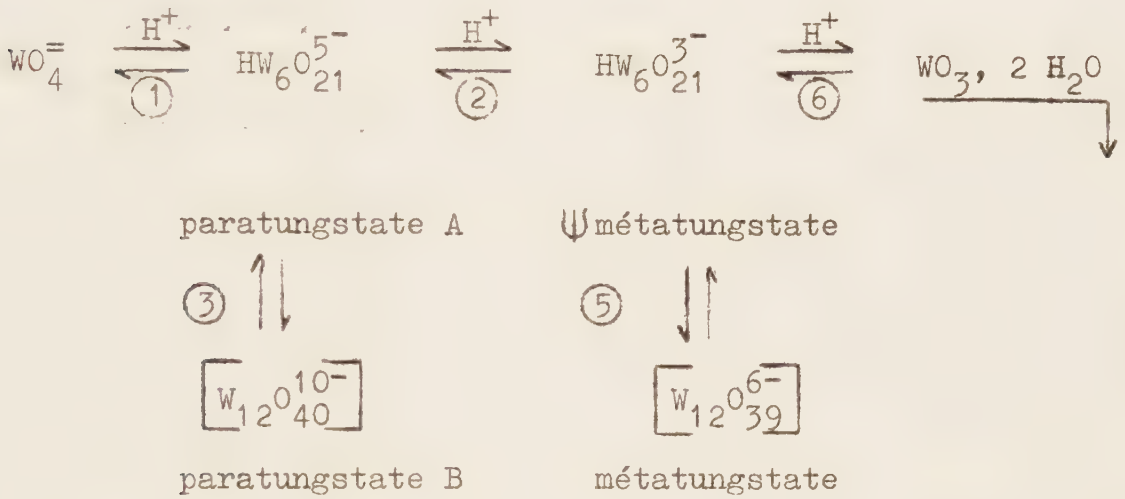
C) Résultats 113

CONCLUSIONS GENERALES 122

BIBLIOGRAPHIE 125

INTRODUCTION GENERALE

Les équilibres de formation des isopolytungstates en solution ont été étudiés par différents auteurs, le schéma de réaction le plus probable résultant d'une étude bibliographique est le suivant (1) :



Notre but était d'étudier :

1) par potentiométrie l'équilibre ① , de façon à calculer la constante de stabilité apparente de l'ion paratungstate A et sa variation en fonction de la force ionique du milieu

2) par polarographie l'équilibre ②, de façon à calculer la constante d'équilibre correspondante et sa variation en fonction de la force ionique.

Ces études sont compliquées par le fait de la lenteur des équilibres et parce que, en potentiométrie, il faut trouver une électrode convenable à la mesure du pH dans ces milieux.

Dans une première partie nous avons été amené à étudier le fonctionnement anormal de l'électrode de verre en présence de tungstates et à choisir pour nos mesures potentiométriques l'électrode Or-Quinhydrone préparée selon les indications de J.P. SCHWING (3). En effet nous avons constaté, après d'autres auteurs tels que : M.L. FREEDMANN (3), Y. SASAKI (4) et J.P. SCHWING (5) une détérioration de l'électrode de verre lorsqu'elle est utilisée dans les milieux tungstiques ou molybdiques.

La détérioration de l'électrode de verre se manifeste par une dérive apparente du pH. Nous posons l'hypothèse d'une substitution possible de Si^{4+} par W^{6+}, ou des tétraèdres SiO_4 par des tétraèdres $WO_4^{=}$ dans le squelette du verre, pour rendre compte de ce phénomène. Afin d'étayer cette hypothèse nous avons également étudié le comportement de l'électrode de verre en présence de vanadates, arséniates, phosphates, chromates, borates, arsénites et d'ions Al^{3+}.

Dans la deuxième partie nous étudions par potentiométrie à l'aide de l'électrode Or-Quinhydrone l'équilibre de formation du paratungstate A (dit de Souchay)

$$(1) \qquad 6\ WO_4^{=} + 7\ H^+ \rightleftharpoons HW_6O_{21}^{5-} + 3\ H_2O$$

Cette étude a été effectuée en milieu sel de fond NaCl aux concentrations 3M et 0,5M de façon à stabiliser les coefficients d'activité des ions présents. Nous nous sommes attachés à avoir un sel de fond aussi pur que possible et nous avons construit nous-même nos électrodes de mesures. Nous avons ainsi pu déterminer les constantes apparentes d'équilibre et leur variation avec la force ionique par la méthode de la surface potentiométrique de J.LEFEBVRE (6) et des réductions successives de J. BYE (7). Nous confirmons les résultats obtenus à l'aide de la méthode de L.G. SILLEN (8).

Le deuxième équilibre que nous avons étudié est celui qui

s'établit entre l'ion paratungstate A et l'ion ψ métatungstate, à savoir :

(2) $$HW_6O_{21}^{5-} + 2\,H^+ \rightleftharpoons HW_6O_{20}^{3-} + H_2O$$

Le ψ métatungstate étant seul réductible à l'électrode à goutte de mercure nous avons étudié cet équilibre par polarographie en nous plaçant dans des conditions expérimentales voisines de celles de P. SOUCHAY (Thèse, Paris 1945): milieu tampon, Na_2SO_4 étant le sel de fond qui maintient la force ionique constante. Nous avons tiré de cette étude la variation de la constante relative à l'équilibre (2) en fonction de la force ionique du milieu.

Enfin, la comparaison de nos résultats relatifs à l'étude des tungstates en présence de NaCl avec ceux que l'on trouve dans la littérature et qui ont été déterminés en présence de $NaClO_4$, permet de mettre en évidence l'influence de la nature de l'anion apporté par le sel de fond sur les constantes d'équilibre.

PREMIERE PARTIE

ETUDE DES DEVIATIONS DE L'ELECTRODE DE VERRE.

-=-=-=-=-=-=-

I. GENERALITES

Nous nous étions fixé, au départ, comme sujet de recherche l'étude du système des isopolytungstates par une méthode potentiométrique: dans ces conditions le choix de l'électrode de mesure du pH s'est rapidement posé et notre attention a été attirée par la dégradation de l'électrode de verre par certains anions lors de l'étude de solutions molybdiques (5), vanadiques et tungstiques (9). Cependant au cours de notre bibliographie nous nous sommes aperçus que nous n'étions pas les seuls à constater un phénomène anormal; certains constructeurs tels PHILIPS (10) signalent que les tampons aux borates et aux phosphates attaquent l'électrode de verre et plusieurs auteurs (3, 4, 11) ayant étudié certaines des solutions précédentes, mentionnent des difficultés analogues. Afin d'élucider le mécanisme de cette attaque nous avons étudié le comportement de l'électrode de verre d'abord en présence de tungstate, puis en présence d'autres ions susceptibles de conduire à une attaque du même type.

Pour rendre compte de ces phénomènes nous proposons une hypothèse très simple consistant à admettre que certains cations tels Al^{3+}, B^{3+} (dans les borates), P^{5+} (dans les phosphates) V^{5+} (dans les vanadates), Mo^{6+} (dans les molybdates), W^{6+} (dans les tungstates), As^{3+} et As^{5+} (dans les arsénites et arséniates) sont susceptibles, dès la température ordinaire, de se substituer aux cations Si^{4+} dans les tétraèdres SiO_4 formant le squelette silicique du verre. Cette hypothèse semble être vérifiée par l'ensemble des expériences que nous avons faites pour l'étayer.

A) Structure d'un verre

Nous avons étudié un seul type de verre, le Corning 015 dont la composition est de

72,2 % de moles de SiO_2
6,4 % de moles de CaO
21,4 % de moles de Na_2O.

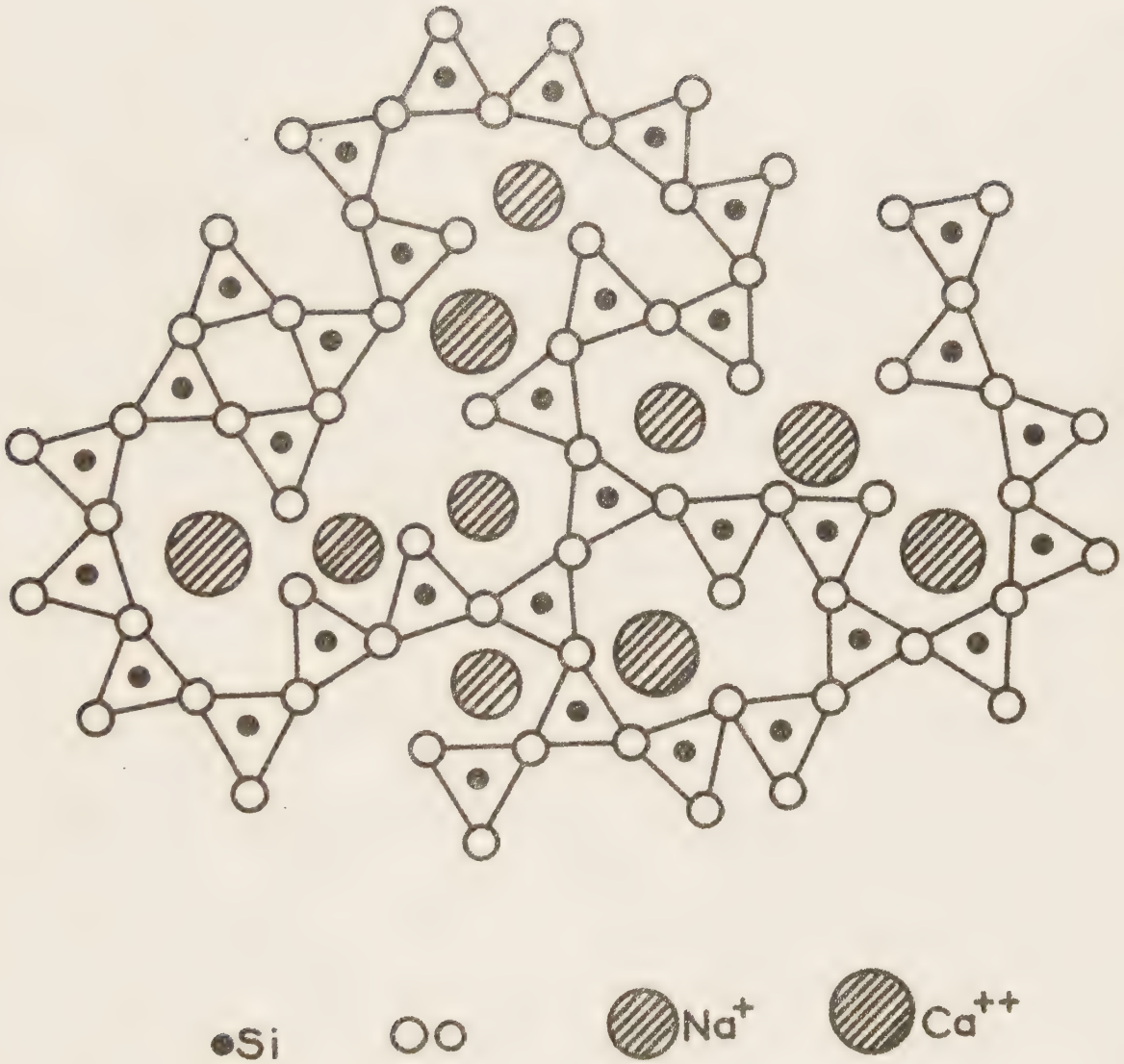


Figure 1

Ce verre est utilisé pour fabriquer les électrodes de verre, dites ordinaires. La structure d'un tel verre est représentée schématiquement sur la figure (1).

Les tétraèdres SiO_4 constituent un squelette (macroanion) portant des charges négatives dues au fait que certains atomes d'oxygène ne sont liés qu'à un seul atome de silicium. Ces charges sont neutralisées par la présence de cations intersticiels (Na^+, Ca^{++}), l'ensemble de l'édifice étant électriquement neutre (12, 13, 14). Avant sa mise en service l'électrode de verre est immergée dans l'eau ou dans une solution légèrement acide pendant quelques heures: ce traitement a pour effet de produire une couche superficielle hydratée dont on a pu mesurer l'épaisseur (15 p. 249) et dont le rôle est fondamental dans le mécanisme de fonctionnement de l'électrode. Lors de la formation de cette couche hydratée, que certains auteurs comparent à un gel (16, 17), des ions Na^+ s'échangent contre des ions H^+ (18, 19, 20). L'électrode ainsi "formée" se comporte réversiblement par rapport aux ions H^+ dans un domaine de pH allant approximativement de pH 2 à pH 9.

Deux types d'erreurs sont bien connus et paraissent liés aux propriétés de cette couche hydratée: l'erreur acide qui se manifeste dans les solutions concentrées d'acide chlorhydrique, sulfurique, phosphorique, formique, acétique, etc.... serait due à la déshydratation plus ou moins prononcée de la couche hydratée (15, 21); l'erreur alcaline qui se manifeste au-dessus de pH 9, serait due à l'attaque du squelette silicique (15, 20); la soude par exemple, conduirait à la formation de métasilicate de sodium.

B) Expériences préliminaires

Il est facile de constater l'attaque du verre ordinaire (cependant nettement moins soluble que le Corning 015) par les molybdates et les tungstates: en effet lorsque ces solutions sont conservées dans des flacons en verre ordinaire l'attaque de ces

récipients est manifeste au bout de quelques semaines. On pourrait penser qu'en présence de molybdates et de tungstates l'attaque du verre n'a lieu qu'en milieu acide par suite de la formation de silicomolybdates ou de silicotungstates. Afin d'éprouver cette hypothèse nous avons fait l'expérience suivante: sur une plaquette de verre ordinaire on dispose quatre gouttes constituées respectivement par des solutions a) de molybdate de sodium, b) de molybdate de sodium acidifié à pH 2, c) de tungstate de sodium, d) de tungstate de sodium légèrement acidifié. La plaquette est introduite dans un récipient hermétique dont l'atmosphère est saturée de vapeur d'eau de manière à éviter l'évaporation des 4 gouttes de liquide. Après trois semaines on examine la plaquette et on constate, après rinçage, la présence d'une dépression à l'endroit où se trouvait chacune des quatre gouttes: l'attaque a donc bien lieu quel que soit le pH de la solution; elle a lieu en particulier sous l'effet des ions simples MoO_4^{2-} et WO_4^{2-}.

L'attaque rapide de l'électrode de verre par les molybdates et les tungstates doit être rapprochée des propriétés catalytiques que manifestent ces ions dans la synthèse artificielle de certains silicates (22) ou lors des transformations allotropiques de la silice (23, 24, 25). Une telle activité catalytique est certainement liée à une analogie de structure entre les tétraèdres SiO_4 et les ions MoO_4^{2-} et WO_4^{2-} : dans les trois cas l'atome central est en effet tétracoordonné et les diamètres des ions Mo^{6+} et W^{6+} sont suffisamment petits pour que ces ions puissent, dans le squelette silicique d'un verre, se substituer aux ions Si^{4+}.

Des auteurs japonais (26) ont montré que les ions PO_4^{3-} jouaient un rôle catalytique important dans l'attaque du verre en feuille par une solution alcaline.

Signalons enfin qu'en ce qui concerne les techniques de mesures du pH un effort assez récent a été fourni par des constructeurs et par des chercheurs en vue d'améliorer la précision des mesures effectuées avec l'électrode de verre: les chercheurs du

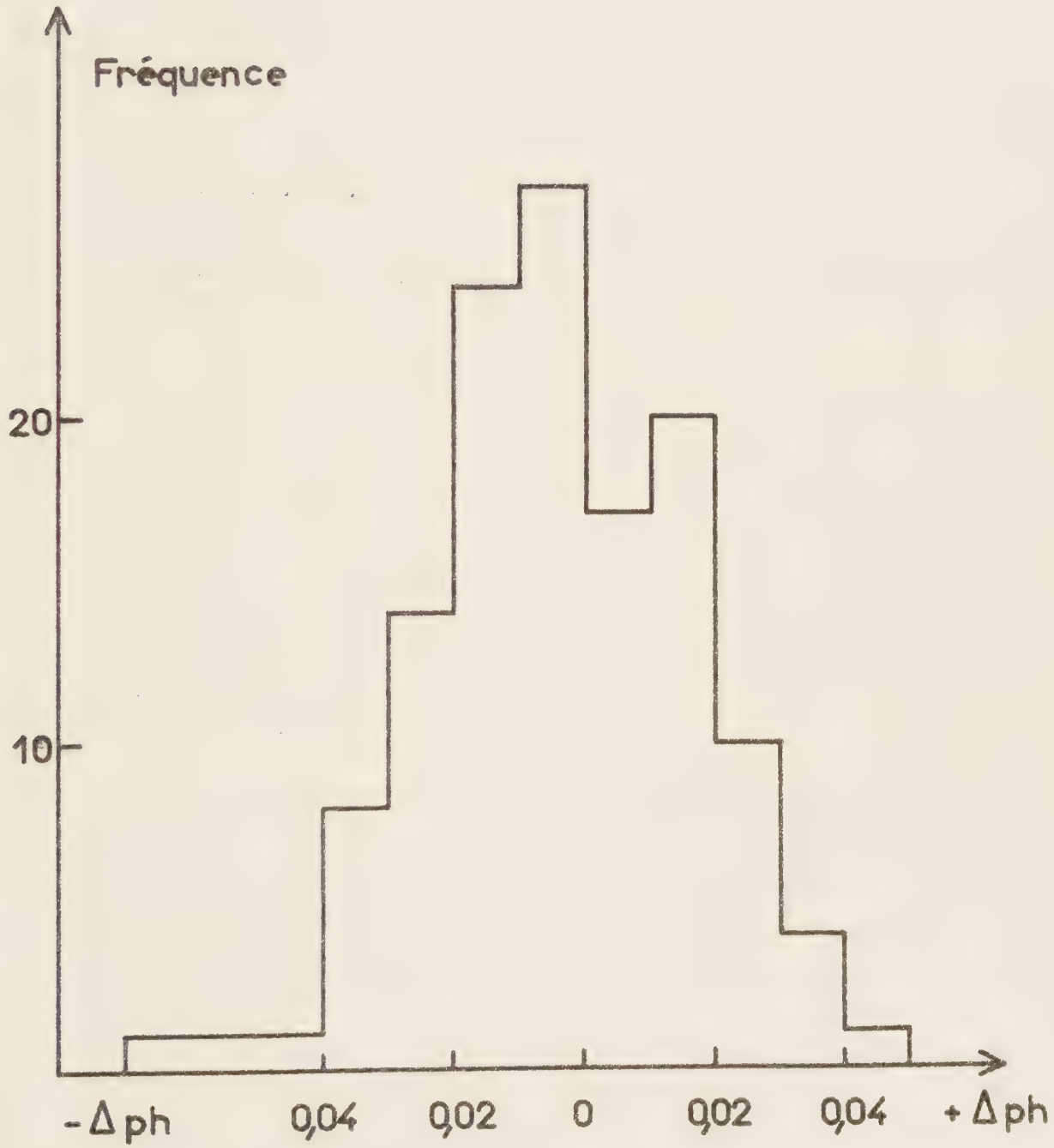


Figure 2

"National Bureau of Standards" donnent maintenant le pH de plusieurs tampons de référence au millième de pH près (27) alors que "Beckman" (28,29) construit un pH-mètre permettant d'apprécier le millième d'unité pH. Il va sans dire qu'étant donnée la précision à laquelle les pH-mètres les plus récents permettent d'accéder on ne peut plus tenir pour négligeables des erreurs de quatre centièmes de pH qui se manifestent couramment dans l'étude des molybdates par exemple (5). Il faut signaler l'étude statistique des déviations de l'électrode de verre faite par SCHWING. Nous en rappelons les principaux résultats et nous donnons l'histogramme des fréquences de déviation (Electrode Philips UN 201 pour milieux sodiques).

En milieu molybdique 128 mesures ont été effectuées en présence de NaCl 3M, le contrôle du pH étant fait à l'électrode Au/QH. Remarquons que le potentiel d'asymétrie de l'électrode de verre était fréquemment ajusté à l'aide d'un tampon de pH 2. On compensait donc de cette manière, dans toute la mesure du possible, les déviations dues à l'attaque de l'électrode de verre: néanmoins, comme le montre l'histogramme, de nombreuses mesures sont entachées d'erreurs de l'ordre de 0,03 à 0,04 unité pH et pouvant atteindre, exceptionnellement, 0,07 unité pH.

Les mesures de pH étaient effectuées dans ce cas avec un pH-mètre Philips GM 4491 constitué d'un potentiomètre à plots et utilisant un trèfle cathodique comme instrument de zéro. La dégradation d'une électrode de verre conduisait à une image floue du trèfle cathodique ce qui interdisait l'équilibrage du potentiomètre à mieux que 0,06 unité pH près. Il faut encore remarquer (Fig.2) qu'environ 2/3 des mesures sont du côté Δ pH négatif malgré l'ajustement rejeté du potentiel d'asymétrie, et qu'il n'a été constaté (5) aucune variation systématique de ces déviations avec le pH des solutions étudiées.

II) Dérive du potentiel de l'électrode de verre en présence de tungstates, molybdates, vanadates, phosphates, borates, arsénites, arséniates et d'ions Al^{3+}

Nous avons utilisé des électrodes en verre Corning-015 "hors standardisation", leur potentiel d'asymétrie est tel qu'il ne peut être réglé à l'aide du potentiomètre prévu à cet effet sur le pHmètre. Cela ne joue cependant aucun rôle dans l'enregistrement de la dérive apparente du pH. Ces électrodes de verre ont été fournies gracieusement par les Etablissements Tacussel. Chaque électrode a été d'abord maintenue pendant 20 à 30 heures dans un ou plusieurs des tampons suivants :

(a) Diéthylbarbiturate de Na $\frac{M}{20}$ + HCl, pH 8,30

(b) Phtalate acide de K, pH 4,00

(c) HCl 0,01 M + NaCl 0,99M, pH 2,00.

L'électrode n'a été utilisée que si sa dérive, dans ces tampons et pendant cette durée restait inférieure à 0,02 pH. L'appareil de mesure était un pH-mètre Tacussel TS 7 ou TS 70 dont la dérive électrique est inférieure à 0,002 pH en 24 heures. Toutes les mesures sont faites sous atmosphère d'azote R. Le tableau I donne, pour les différents essais effectués, la composition de la solution, son pH réel (mesuré soit rapidement à l'électrode de verre, soit sur une prise d'essai à l'électrode à quinhydrone) et la dérive apparente du pH après 20 heures. La valeur de la dérive ΔpH est définie par la relation :

$$\Delta pH = pH_{mesuré} - pH_{réel}$$

Une valeur négative de ΔpH signifie donc que le pH mesuré est trop bas, une valeur positive qu'il est trop élevé. Toutes les mesures ont été faites dans une zone de pH allant de 1,9 à 8,30 où, d'après les données de la littérature l'électrode en verre Corning 015 ne présente ni erreur ou dérive acide, ni erreur ou dérive alcaline. Nous avons d'ailleurs vérifié directement ce fait en

numéro de l'essai	pH de la solution	Composition de la solution	Température	Dérive apparente Δ pH en 20 heures	Cation étudié
1	pH 8,30	M/2 en $WO_4^{=}$, Barbital M/20 acidifié par HCl, contenant du ^{185}W. d'activité spécifique connue	25°C±0,1	-1,05 pH	W^{6+}
2	pH 8,30	M/2 $WO_4^{=}$, Barbital M/20 acidifié par HCl	25°C±0,1	-0,5 pH	W^{6+}
3	pH 8,30	M/20 $WO_4^{=}$, Barbital M/20 acidifié par HCl	25°C±0,1	-0,2 pH	W^{6+}
4	pH 8,30	M/20 $WO_4^{=}$, Barbital M/20 acidifié par HCl à pH 8,30	25°C±0,1	-0,4 pH	W^{6+}
5	pH 6,8	M/2 $MoO_4^{=}$ acidifié par HCl	22°C± 4	-0,5 pH	Mo^{6+}
6	pH 6,6	M/2 $MoO_4^{=}$ acidifié par HCl	"	-0,55 pH	Mo^{6+}
7	pH 1,9	M/2 $MoO_4^{=}$ acidifié par HCl	"	-0,36 pH	Mo^{6+}
8	pH 2	M/2 $MoO_4^{=}$ acidifié par HCl	"	-0,4 pH	Mo^{6+}
9	pH 2,2	M/10 $MoO_4^{=}$, 9M/10 NaCl acidifié par HCl	"	-0,4 pH	Mo^{6+}
10	pH 2,4	M/10 $MoO_4^{=}$, 9M/10 NaCl acidifié par HCl	"	-0,4 pH	Mo^{6+}
11	pH 2,1	M/100 $MoO_4^{=}$, 0,99M NaCl acidifié par HCl	"	-0,1 pH	Mo^{6+}
12	pH 6,5	VO_3Na 0,8M	22°±4	-0,35 pH	V^{5+}
13	pH 7	PO_4HNa_2 saturé à 25°C	25°±0,1	-0,04pH	P^{5+}

numéro de l'essai	pH de la solution	Composition de la solution	Température	Dérive apparente ΔpH en 20 heures	Cation étudié
14	pH 8,30	$CrO_4^{=}$ M/2, Barbital M/20 acidifié par HCl	25°±0,1	0	Cr^{6+}
15	pH 8,25	Solution de borate M/2, préparée à partir de borate de sodium et d'acide borique	25°±0,1	+0,04 pH	B^{3+}
16	pH 8,25			0,0 pH	B^{3+}
17	pH 2,20	Tampon HCl-KCl (de Clark et Lubs) $(NO_3)_3$ Al, 9 H_2O 3 M/20 en Al^{3+}	25°±0,1	+0,12 pH	Al^{3+}
18	pH 8,30	Barbital M/20 acidifié par HCl M/10 en As^{3+} (AsO_2Na)	25°±0,1	+0,06 pH	As^{3+}
19	pH 8,30	Barbital M/20 acidifié par HCl M/10 en As^{5+} (AsO_4HNa_2)	25°±0,1	-0,06 pH	As^{5+}

TABLEAU I

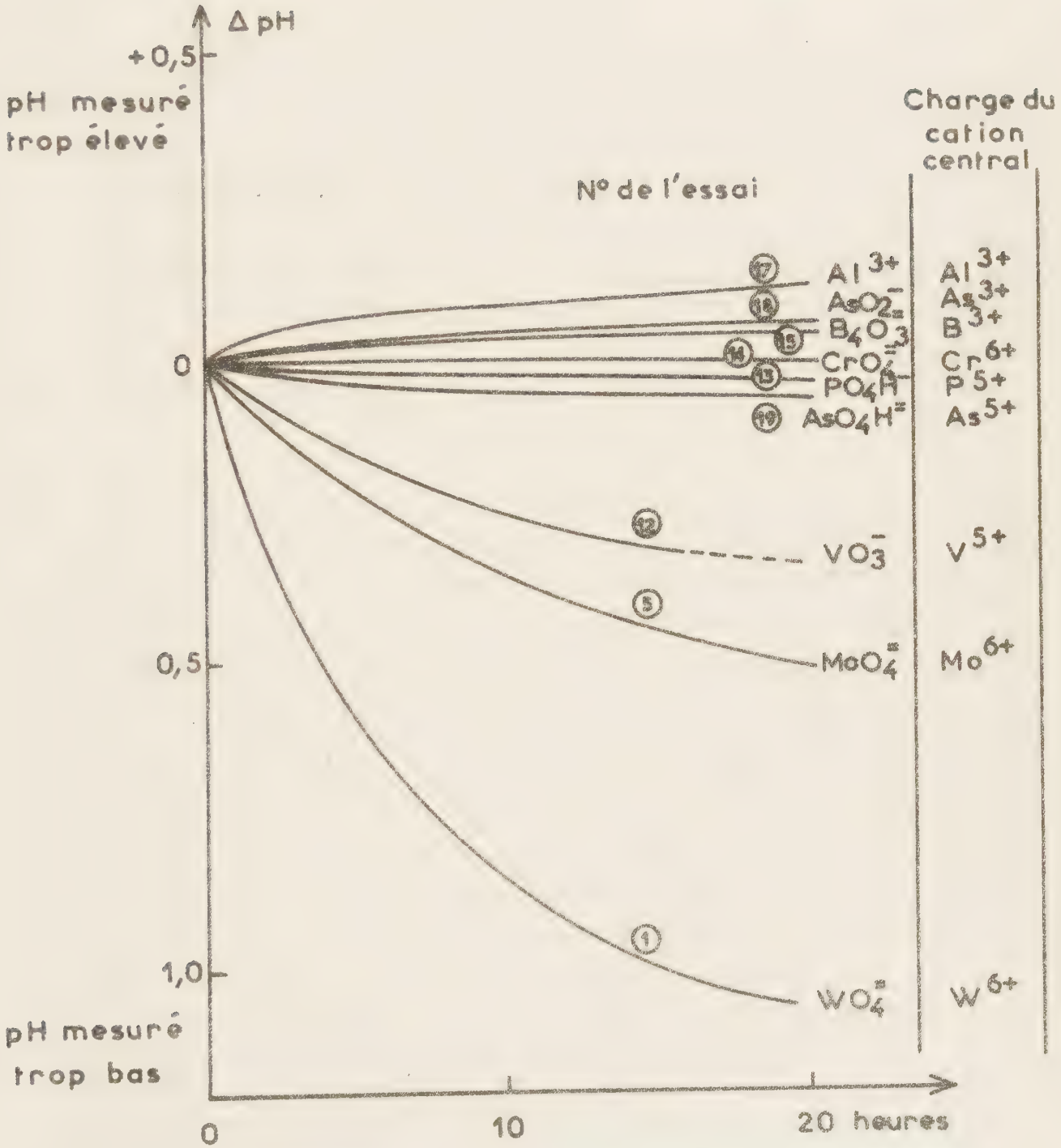

Δ pH
+0,5
pH mesuré trop élevé
0
0,5
1,0
pH mesuré trop bas
0
10
20 heures
N° de l'essai
Charge du cation central
17 Al 3+
Al 3+
18 AsO2 -
As 3+
B4O3 =
B 3+
14 CrO4 =
Cr 6+
13 PO4H =
P 5+
19 AsO4H =
As 5+
12 VO3 -
V 5+
5 MoO4 =
Mo 6+
1 WO4 =
W 6+

Figure 3

maintenant nos électrodes pendant une vingtaine d'heures dans les tampons (a), (b) et (c) mentionnés ci-dessus.

Les essais 5 à 8 (Tableau I) effectués avec des solutions molybdiques montrent que l'ordre de grandeur de la dérive ne varie pas beaucoup avec le pH. La dérive est cependant plus importante à pH 6,8 (où 80 % de Mo^{6+} se trouve à l'état d'ions MoO_4^{2-} et 20 % à l'état de $Mo_7O_{24}^{6-}$) qu'à pH 2 où la majeure partie de Mo^{6+} se trouve à l'état d'ions tétramolybdiques six fois condensés. Les essais 8 à 11 effectués aux environs de pH 2,2, indiquent que la dérive n'est pas proportionnelle à la concentration de Mo^{6+} mais que l'on assiste à un effet de nivellement pour les solutions les plus concentrées.

On a reporté sur la figure (3) les enregistrements complets correspondant aux essais N° 1, 5,12, 13, 14, 15, 17, 18 et 19. La dérive est particulièrement importante dans le cas des solutions tungstiques et molybdiques. Or les molybdates et tungstates de sodium sont, à l'état fondu, des catalyseurs bien connus des transformations allotropiques de la silice (23, 24,25): cette activité catalytique pourrait être due à la similitude de structure des ions WO_4^{2-} ou MoO_4^{2-} et des tétraèdres SiO_4. En effet des verres ont été préparés contenant des tungstates alcalins et il a été démontré par spectroscopie infra-rouge (30), que ces verres contenaient W^{6+} tétracoordonné, WO_4^{2-} et MoO_4^{2-} ont aussi une structure tétraédrique en solution aqueuse (31). La table de GOLDSCHMIDT (32) indique en effet que le diamètre des ions W^{6+} et Mo^{6+} est très voisin de celui des ions Si^{4+} (Tableau II). D'un point de vue purement géométrique la substitution de W^{6+} ou Mo^{6+} à Si^{4+} n'est donc pas impossible. Cette substitution pourrait expliquer l'activité catalytique des ions WO_4^{2-} et MoO_4^{2-} dans les transformations allotropiques de la silice ainsi que la dérive particulièrement élevée de l'électrode de verre en présence de ces ions par le mécanisme suivant : adsorption de WO_4^{2-} (ou MoO_4^{2-}) sur

la silice ou le verre, échange hétérogène $W^{6+} \rightleftharpoons Si^{4+}$, désorption de l'ion SiO_4^{4-} formé à la suite de cet échange (*). Avec cette hypothèse, après remplacement de Si^{4+} par W^{6+}, le squelette silicique formant le verre de l'électrode porterait deux charges positives excédentaires et des ions SiO_4^{4-} entreraient en solution. Cette idée est bien vérifiée par le sens de la dérive du pH observé dans les milieux tungstiques et molybdiques: en effet une dérive vers des pH bas signifie que l'électrode de verre s'est chargée positivement. Le sens de la dérive (Fig. 3) est donc en accord avec l'hypothèse de la substitution d'un cation étranger à Si^{4+} : si la charge du cation substituant est supérieure à 4+ (cas de W^{6+}, Mo^{6+}, V^{5+}, P^{5+}, As^{5+}) la dérive se fait vers les pH bas (la charge de l'électrode croît) alors que si cette charge est inférieure à 4+ (cas de B^{3+}, Al^{3+}, As^{3+}) la dérive se fait vers les pH élevés (la charge de l'électrode décroît).

La condition géométrique mentionnée ci-dessus est sans doute nécessaire mais non suffisante pour conduire à une dérive : en effet les cations Cr^{6+} (dans CrO_4^{2-}) bien que remplissant la condition géométrique (diamètre compris entre 0,3 et 0,5 Å) ne conduisent à aucune dérive mesurable (Fig. 3). Il est donc vraisemblable qu'une condition de nature énergétique doit être remplie, en sus de la condition géométrique. Nous utiliserons le critère de RAWSON (33) pour préciser l'aspect quantitatif de cette condition et nous montrerons qu'il existe une corrélation entre la valeur de la dérive déterminée après un temps donné (10 heures) et l'énergie de la liaison oxygène-cation substituant.

Si l'hypothèse que nous proposons est correcte on doit également observer, parallélement à la dérive de l'électrode en verre, l'entrée en solution d'ions siliciques et la fixation du cation substituant sur l'électrode. Ces phénomènes (dissolution de SiO_2 et fixation du cation substituant sur l'électrode) ont été

(*) Selon la composition de la solution cet ion évoluera vers des structures plus stables dans la solution étudiée.

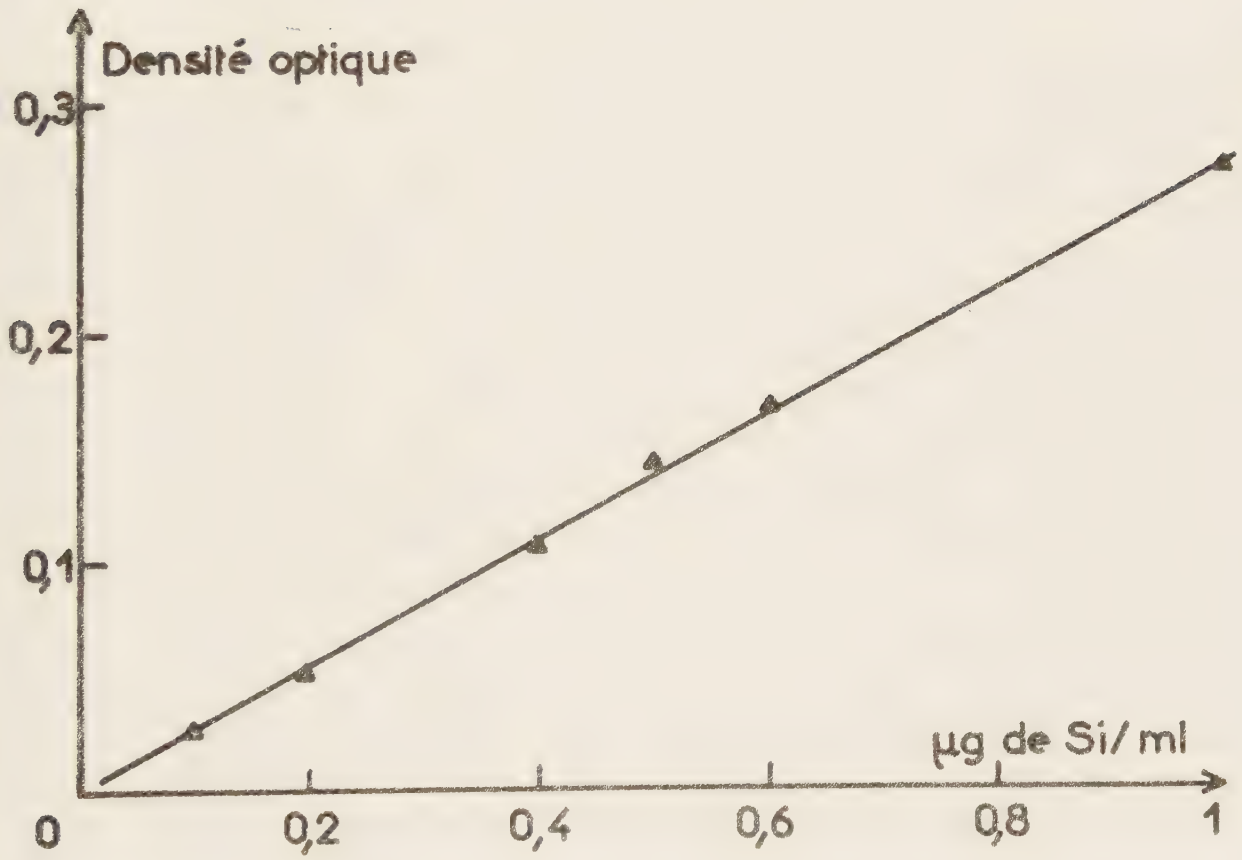


Figure 4

étudiés dans le cas des solutions molybdiques et tungstiques. On a également vérifié que les solutions vanadiques catalysent la dissolution de SiO_2.

III. Dissolution de SiO_2 dans les solutions tungstiques, molybdiques et vanadiques

A) Méthode de dosage

Les très faibles quantités de SiO_2 entrées en solution ont été dosées par spectrophotométrie en déterminant la densité optique du complexe silicomolybdiques ($SiMo_{12}O_{40}^{4-}$) après réduction par $Na_2 S_2O_3$ à pH contrôlé. Cette méthode nous a été communiquée par J. LAGRANGE (34); elle est très sensible et les résultats sont reproductibles. Il faut opérer dans des récipients en téflon ou en polyéthylène afin d'éviter l'introduction accidentelle de silice. Néanmoins, il faut se servir de pipettes et ballons jaugés ce que nous avons fait en manipulant le plus rapidement possible. Nous utilisons uniquement des produits chimiques "pour analyse" et de l'eau bipermutée. Nous employons l'eau bipermutée malgré la présence de faibles quantités de résine et le fait qu'elle soit légèrement réductrice:l'eau bipermutée contient en effet moins de silice que l'eau distillée. (Nous avons trouvé dans la littérature très récemment (35) une méthode de dosage de silice entièrement automatique donnant d'excellents résultats d'après leurs auteurs et permettant un gain de temps considérable).

1) Mode opératoire

Les réactifs utilisés sont :

- Solution à 10% en poids de paramolybdate d'ammonium
- Solution à 10% en volume de HCl concentré (11 N)

- Solution à 10% de NaOH (préparée à partir de NaOH en pastilles)
- Solution à 30% en poids de Na_2SO_3

et, pour l'étalonnage, une solution de métasilicate de sodium Na_2SiO_3, 5 H_2O, vérifié par thermobalance, à 5 microgrammes de Si par ml.

On prend, par exemple, 10 ml de solution à doser que l'on verse dans un bécher en polyéthylène, on ajoute 10 ml de paramolybdate d'ammonium et on ajuste à pH 1 ± 0,1 par HCl, le plus vite possible, en mesurant le pH à l'aide d'une électrode de verre. On laisse reposer une demi-heure, de façon à ce que les silicomolybdates se forment. Ensuite on amène à pH 3,2 ± 0,1 à l'aide de NaOH et on ajoute 10 ml de Na_2SO_3 à la pipette; on verse dans un ballon jaugé de 100 ml, on ajuste rapidement au trait, on homogénéise et on transvase la solution dans un bécher en polyéthylène. La coloration se développe lentement: en deux à trois heures le maximum est atteint. On détermine la densité optique de la solution au spectrophotomètre DB Beckman réglé à 630 mμ, dans des cuves de 4 centimètres en Suprasil en se référant à un essai à blanc exécuté dans les mêmes conditions.

2) Etalonnage

Il est nécessaire d'effectuer un étalonnage: nous préparons, par dilutions successives, à partir de Na_2SiO_3, 5 H_2O soluble une solution contenant 5 microgrammes de silicium par millilitre de solution. Nous établissons une courbe d'étalonnage (Fig. 4) pour des concentrations croissantes de Si à partir de 0,1 μg/ml. Il faut que cette solution stock soit légèrement acidifiée par HF afin d'éviter l'hydrolyse (36).

Nous voyons sur la figure 4 que si nous portons la concentration comptée en Si en fonction de la valeur moyenne de la densité optique, la loi de Lambert-Beer est bien vérifiée.

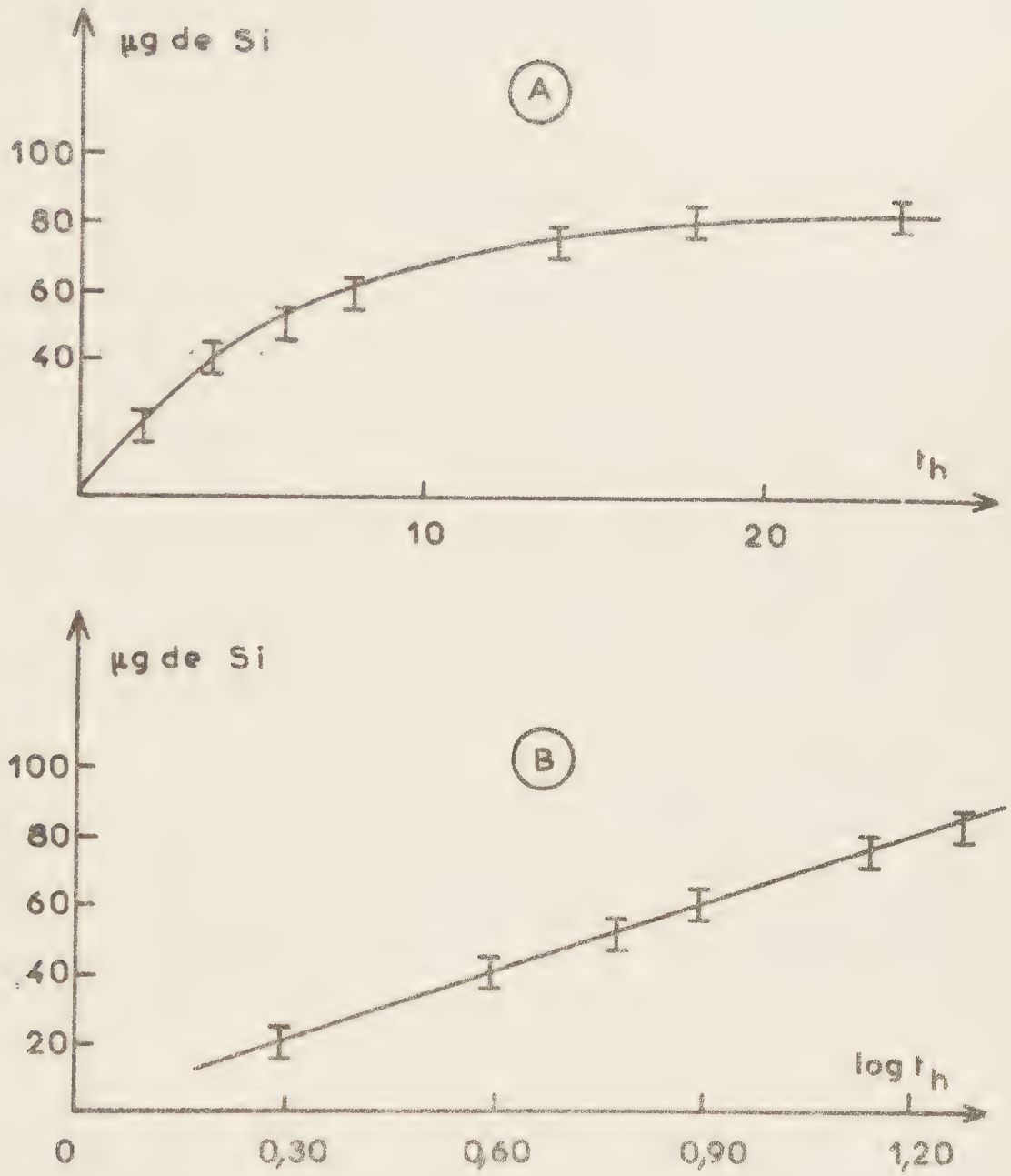

µg de Si
A
100
80
60
40
t_h
10
20
µg de Si
B
100
80
60
40
20
log t_h
0
0,30
0,60
0,90
1,20

Figure 5

La précision obtenue sur des quantités de l'ordre d'une centaine de µg dans environ 100 ml est de l'ordre de ± 10 %.

B) Etude de la dissolution dans le cas des électrodes de verre

On a d'abord vérifié que, dans une solution 10^{-4}M en NaOH, l'électrode de verre n'a pas perdu, après 24 heures, une quantité de SiO_2 décelable par notre méthode d'analyse dont la limite de sensibilité est de 0,02 µg de SiO_2 par ml. Par contre, pour des électrodes ayant à peu près même surface externe, il passe en solution après 20 heures (80 ± 5) µg de Si lorsque la solution, neutre ou légèrement acide, contient 100 g de WO_4Na_2, 2 H_2O par litre, environ (40 ± 5) µg de Si lorsque la solution neutre ou acidifiée à pH 2 contient 100 g de Na_2MoO_4, 2 H_2O par litre et environ (50 ± 5) µg de Si lorsque la solution contient 100 g de $NaVO_3$ par litre.

La figure 5A représente la cinétique de dissolution de SiO_2 dans le cas où l'électrode plonge dans la solution neutre à 100 g de Na_2WO_4, 2 H_2O par litre. On constate que la dissolution, rapide au début, est pratiquement terminée après 20 heures: c'est d'ailleurs après le même laps de temps que la dérive du pH, rapide au début, devient très lente (Fig. 3)

Il apparaît donc nettement que les ions WO_4^{2-}, MoO_4^{2-} et VO_3^- catalysent la dissolution de SiO_2, pratiquement négligeable aussi bien dans l'eau distillée que dans une solution 10^{-4} M en NaOH.

Si nous portons (fig. 5B) la quantité de silice qui passe en solution en fonction du logarithme du temps d'immersion compté en heures, nous obtenons une droite: BERGER (37) cité par HOLLAND (38) a mis en évidence une relation semblable dans l'étude de l'attaque d'un verre par l'eau et par des bases. Nous avons retrou-

vé des lois de ce type dans l'étude du comportement de poudres de verre Corning 015 vis-à-vis de l'attaque de solutions de WO_4Na_2 contenant du ^{185}W.

C) Etude de la dissolution dans le cas des poudres de verre Corning 015

Nous avons utilisé de la poudre de verre Corning 015 afin d'augmenter la surface active exposée à la solution et de faciliter par conséquent les déterminations analytiques de SiO_2 entré en solution. La poudre de Corning 015 a été préparée à partir de débris d'électrode ou à partir d'échantillons de Corning 015 préparés au laboratoire à partir des composants.

Cette préparation a été faite soit au creuset de platine, soit au creuset de porcelaine: nous obtenons un verre d'une transparence élevée. La fusion étant faite au chalumeau, le refroidissement au bain de sable. Le verre contenait un grand nombre d'occlusions gazeuses, et était parfois légèrement coloré (préparation au creuset de platine).

Nous sommes partis de :

21,215 g de $Na_2 SiO_2$, 5 H_2O

14,280 g de SiO_2

1,680 g de CaO

de façon à avoir une composition finale correspondant à la composition du verre Corning 015. Ce verre a été broyé avec des débris d'électrodes dans un mortier de Labiche en inox et tamisé de façon à avoir une granulométrie aussi régulière que possible. Nous avons utilisé la fraction de verre broyé, comprise entre les tamis de 56 et 63 microns. Les expériences ont été faites sur 50 mg de verre à la fois. Nous utilisions 0,5 ml de liquide contenant WO_4^{2-} marqué à ^{185}W. Le verre était mis avec la solution dans

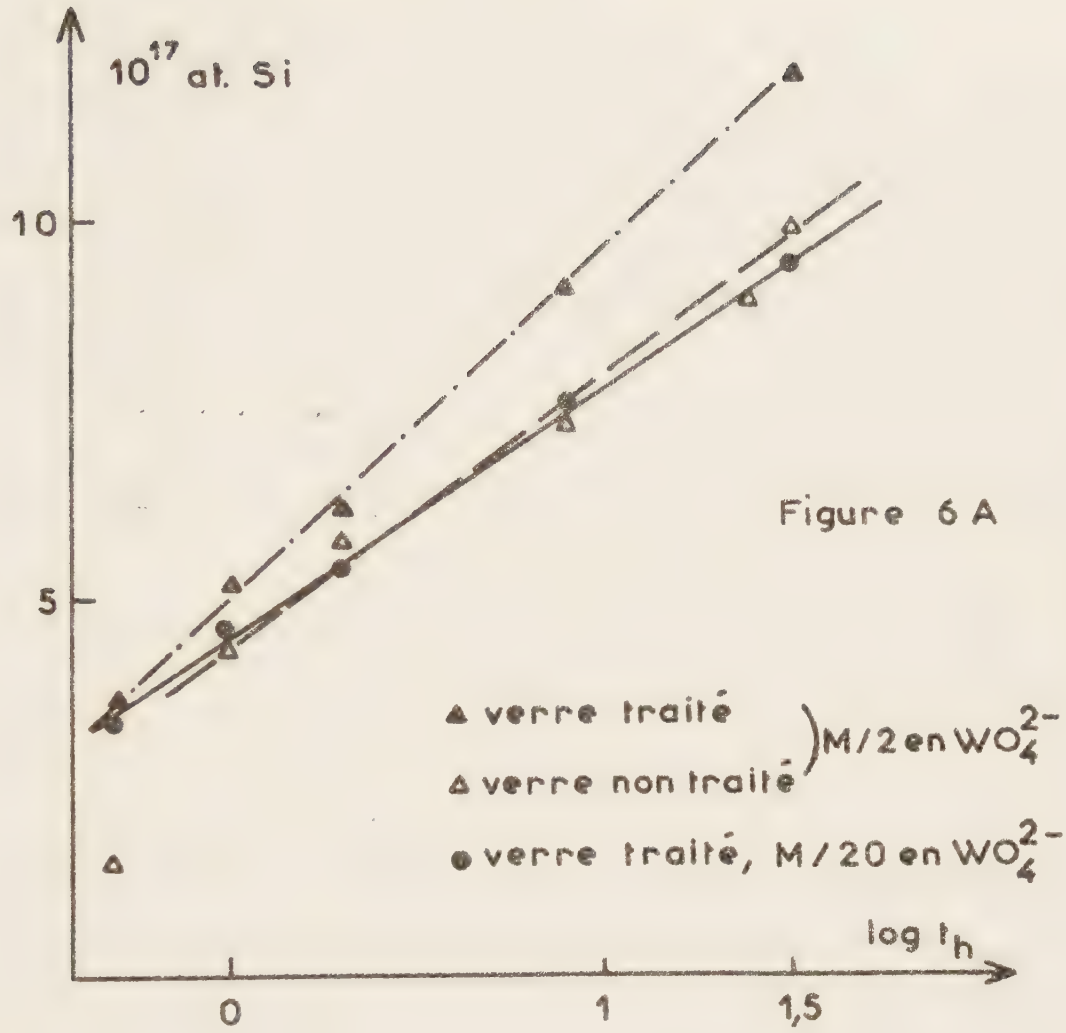


Figure 6 A

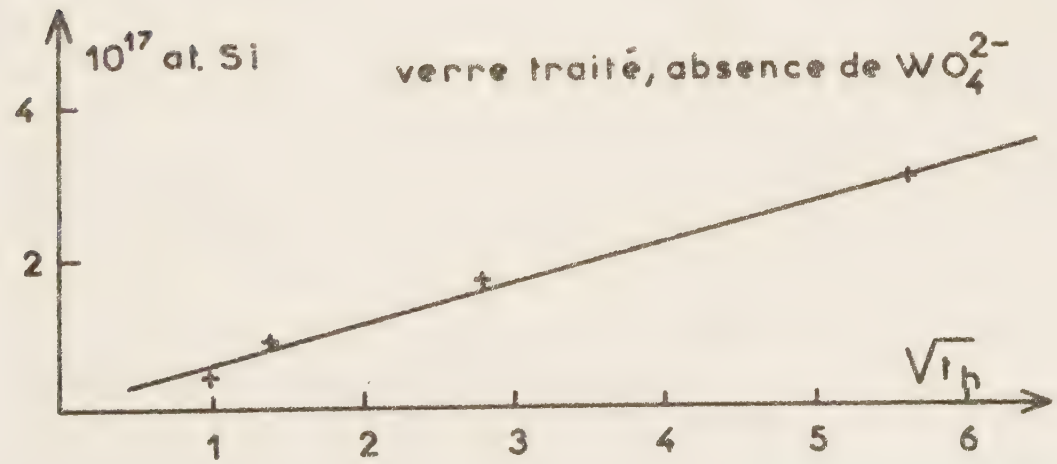


Figure 6 B

un tube en polyéthylène sur une machine à agiter. A intervalles de temps réguliers nous prélevons un ou plusieurs tubes, filtrons la solution, rinçons le verre un certain nombre de fois avec une quantité connue de liquide. Nous mesurons l'activité résiduelle de la poudre de verre, et dosons la silice sur l'ensemble du filtrat et des eaux de rinçages par la méthode spectrophotométrique précédemment décrite.

Nous avons utilisé 3 types de solutions, toutes au même pH 8,30 fixé par un tampon au barbital sodique N/20 acidifié par HCl.

(A) Solution contenant $^{185}WO_4Na_2$, 2 H_2O, M/2 en WO_4^{2-}

(B) " " $^{185}WO_4Na_2$, 2 H_2O, M/20 en WO_4^{2-}

(C) " " $^{137}CsCl$ (fig. 6B).

Les résultats concernant les essais (A) et (B) sont représentés à la Fig. 6A pour la solution (A) nous avons voulu voir si le verre traité à l'acide chlorhydrique 0,1N pendant 24 heures se comportait de façon différente du verre non traité. Nous appellerons désormais "verre traité" du verre ayant été exposé pendant 24 heures à une solution 0,1N d'acide chlorhydrique.

Nous avons tiré de ces essais les conclusions suivantes :

- en présence du tungstate de sodium la silice passe plus facilement en solution,

-

- le verre traité s'attaque plus facilement que le verre ne comportant pas de couche pré-hydratée.

- le passage de la silice en solution semble obéir à deux lois différentes qui correspondent sans doute à deux mécanismes différents :

  . en présence de WO_4^{2-} la concentration de Si passant en solution

croît linéairement en fonction de log t

- en absence de WO_4^{2-} la concentration de Si passant en solution croît linéairement avec Vt (fig. 6B).

Nous avons essayé de mesurer la surface de la poudre de verre, traitée et non traitée, par la méthode B.E.T.: les surfaces spécifiques sont assez faibles.

Le verre non traité, en grains de 56 à 63 µ, a une surface que l'on ne peut mesurer avec précision mais qui est inférieure à 0,1 m^2/g, le verre traité nous donne une mesure de S = 0,3 m^2/g. (Ces mesures ont été effectuée par M. LARAGNE du Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-Chimie du Corps Solide, que je remercie ici très vivement).

IV. Fixation de MoO_4^{2-} et WO_4^{2-} sur le verre Corning 015

A) Fixation de Mo sur un tube de verre Corning 015

La fixation de MoO_4^{2-} sur le verre Corning 015 a été étudiée non pas sur une électrode de verre mais sur un tube de verre en Corning 015. Après 20 heures d'immersion de ce tube dans une solution agitée de $Na_2 MoO_4$ $\frac{M}{2}$ une couche suffisante de ce verre, supposée contenir le molybdène, a été dissoute à l'aide d'acide fluorhydrique. Le dosage polarographique de Mo a été fait selon la méthode de TELLER (39) et RIGO (40); ce dosage donne d'excellents résultats même pour doser des traces, le complexe citrique étant très facilement réductible à l'électrode à gouttes. Le dosage de la solution fluorhydrique indique que 250 µg de Mo s'étaient fixés sur le verre, alors que 300 µg de Si étaient entrés dans la solution molybdique. Pour 1 atome de Mo fixé, 4 atomes de Si environ sont entrés en solution.

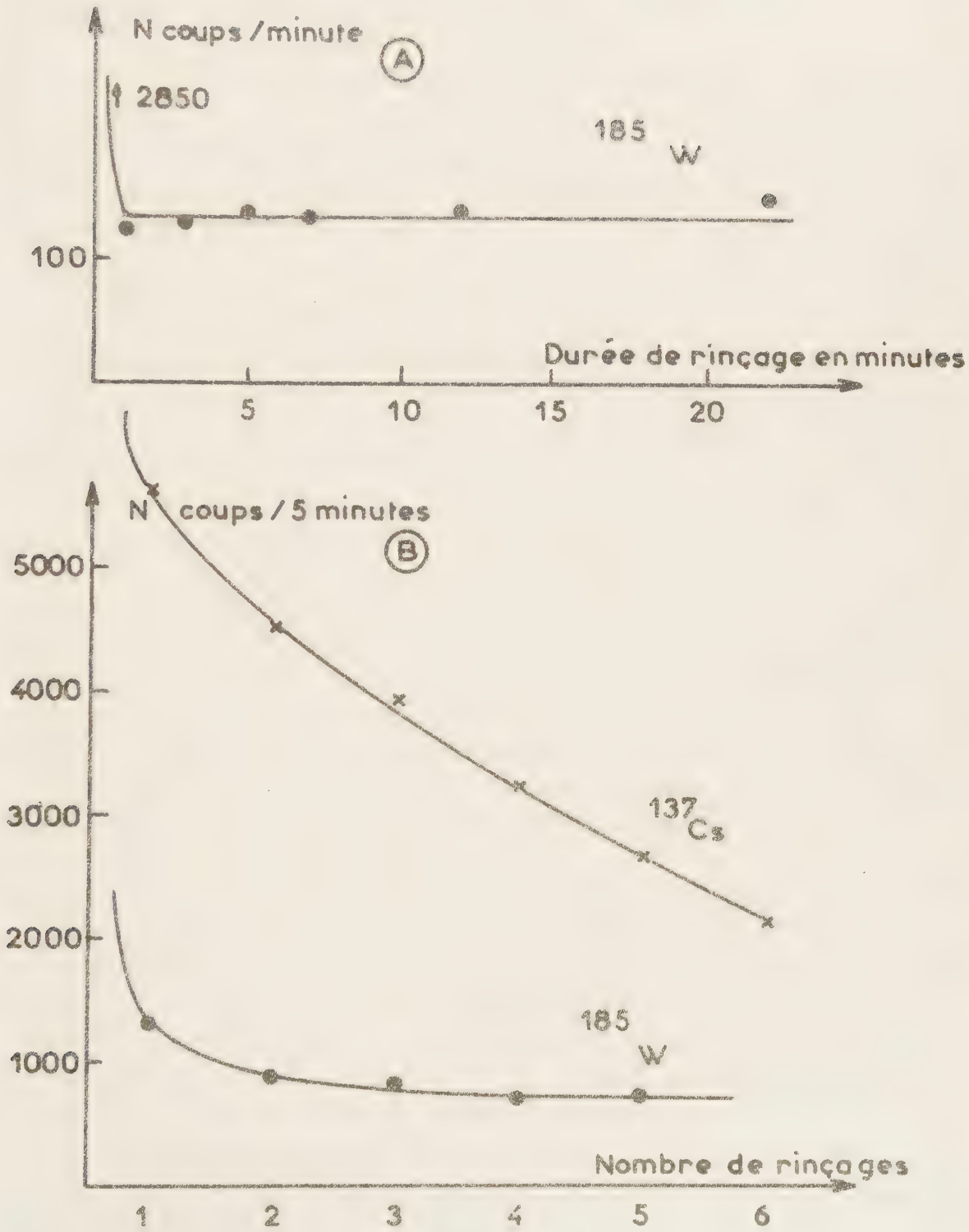

N coups / minute
A
2850
185
W
100
Durée de rinçage en minutes
5
10
15
20
N coups / 5 minutes
B
5000
4000
3000
2000
1000
137
Cs
185
W
Nombre de rinçages
1
2
3
4
5
6

Figure 7

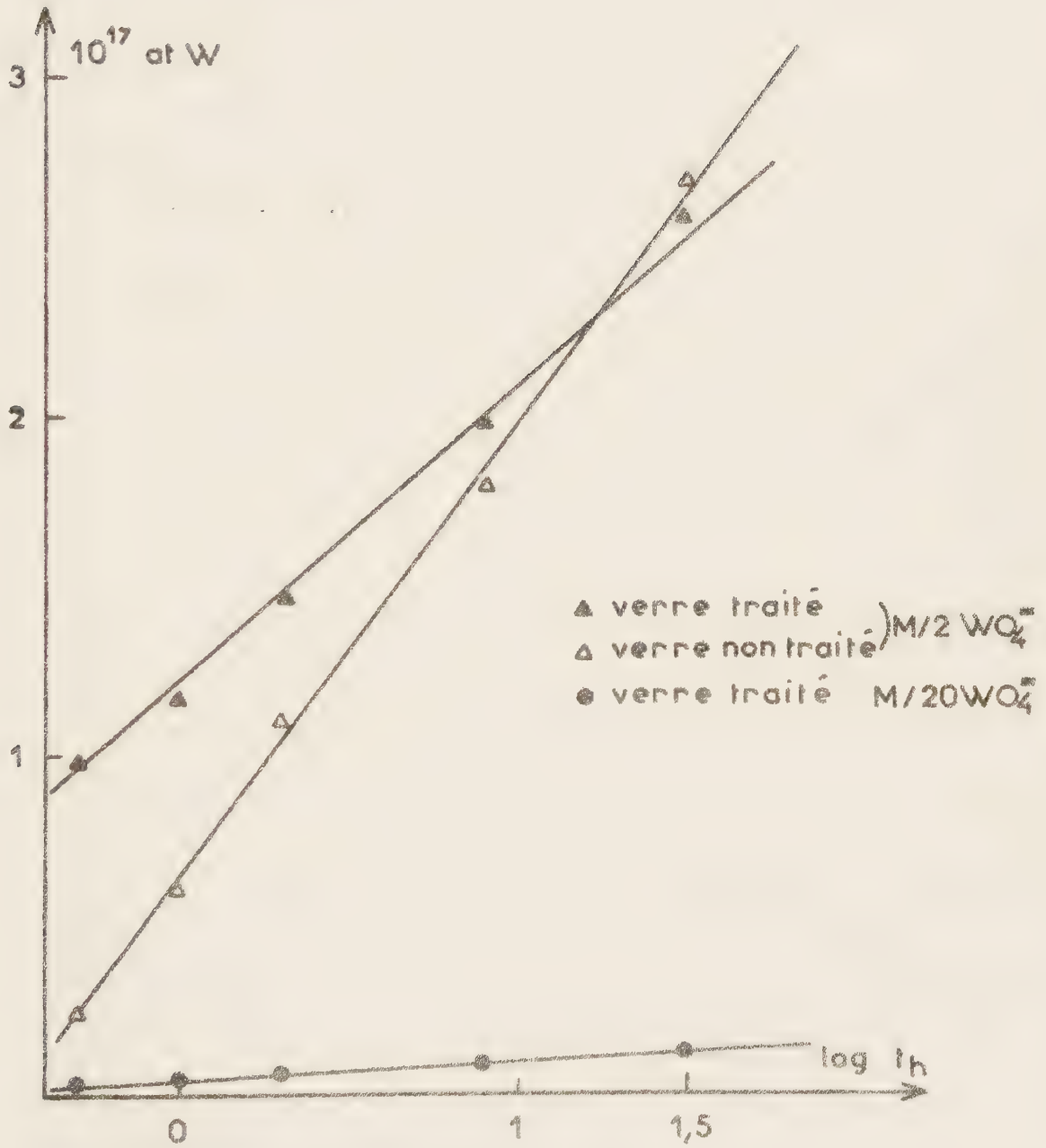

10^{17} at W
3
2
1
0
1
1,5
log t_h
▲ verre traité
△ verre non traité
M/2 WO_4^{--}
● verre traité M/20 WO_4^{--}

Figure 8

solution M/2 que pour la solution M/20 en Na_2WO_4.

Nous avons calculé les rapports de Si entré en solution/W fixé sur la poudre en nombre d'atomes, l'ensemble des résultats est consigné dans le tableau ci-dessous :

Si/W / t	Sol M/2 en WO_4^{2-}		Sol M/20 en WO_4^{2-}
	verre traité	verre non traité	verre traité
30 min.	3,6	6,0	102,3
1 h	4,3	7,2	101,5
2 h	4,2	5,2	94,3
8 h	4,7	4,1	82,4
32 h	4,6	3,7	75,4

TABLEAU III

C) Fixation de W sur l'électrode de verre

La fixation de WO_4^{2-} sur une électrode de verre a été étudiée à l'aide de ^{185}W radioactif lors de l'essai N° 1 : on pouvait, dans ces conditions suivre l'activité de l'électrode de verre en fonction du temps d'immersion dans la solution $\frac{M}{2}$ en Na_2WO_4. La Figure 9 représente l'activité de l'électrode (après rinçage convenable à l'eau) comptée en coups/10 minutes avec une installation de comptage à bas bruit de fond, le mouvement propre étant retranché des valeurs de l'activité. On constate sur la Figure 9 que la fixation de W sur l'électrode se fait rapidement au début de l'immersion et devient très lente après 20 heures environ. Ce résultat doit être rapproché de la dérive du pH (Fig. 3) et de la cinétique de dissolution de SiO_2 également

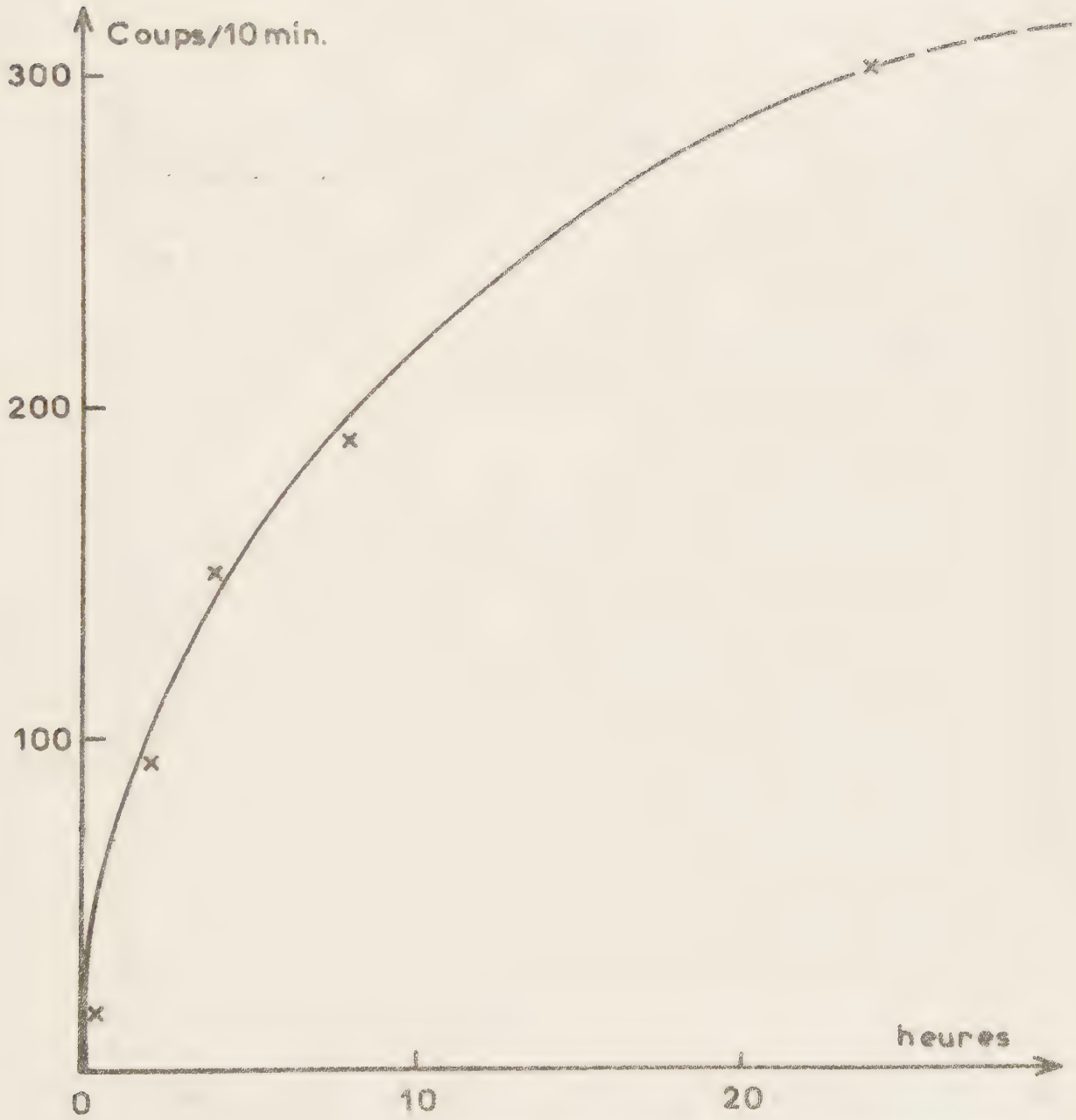


Figure 9

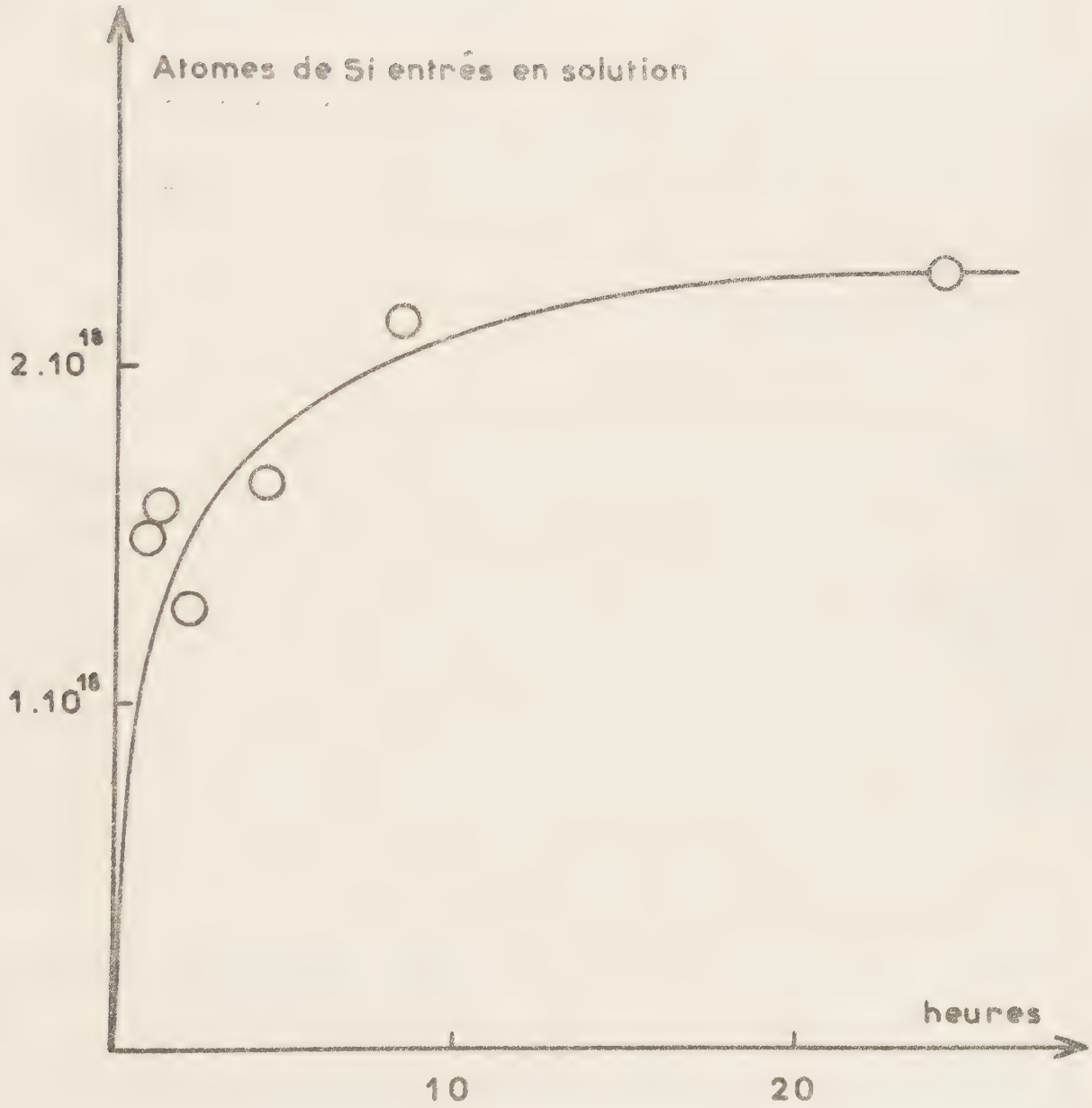


Figure 10

étudiée lors de l'essai N° 1 et représentée sur la Figure (10). Les points expérimentaux sur la Figure (10) sont plus dispersés que ceux de la Figure (5): en effet, lors des dosages de Si effectués sur la solution radioactive le volume des prises était de 0,5 ml alors que dans le cas des solutions non radioactives (Fig.5) ce volume était de 5 à 10 ml.

Nous avons calculé le rapport du nombre d'atomes de Si passés en solution au nombre d'atomes de W fixés. Ces rapports sont calculés à partir des courbes 9 et 10, l'activité spécifique de la solution tungstique étant connue.

t	½ h	1 h	2 h	4 h	8 h	24 h
Si/W	4,3	6,1	8,7	6,4	6,5	5,0

Ces rapports sont relativement constants et du même ordre de grandeur que ceux trouvés lors de l'étude des poudres de verre (page 29).

Les trois phénomènes, dérive apparente du pH, dissolution de SiO_2 et fixation de W sur l'électrode sont rapides au début de l'immersion et deviennent très lents après 20 heures environ (Fig. 3, 9 et 10). Ces trois phénomènes paraissent donc liés comme le postule d'ailleurs notre hypothèse sur la substitution de W^{6+} à Si^{4+} dans les tétraèdres SiO_4 formant le squelette silicique du verre.

V. Essai d'interprétation

A) Dérive du potentiel de l'électrode de verre exprimée en fonction du logarithme de la quantité de tungstène fixée sur l'électrode

La quantité de tungstène fixée sur l'électrode est proportionnelle à l'activité de cette électrode lorsqu'elle a été immergée dans la solution N° 1 contenant WO_4^{2-} $\frac{M}{2}$ marqué à ^{185}W.

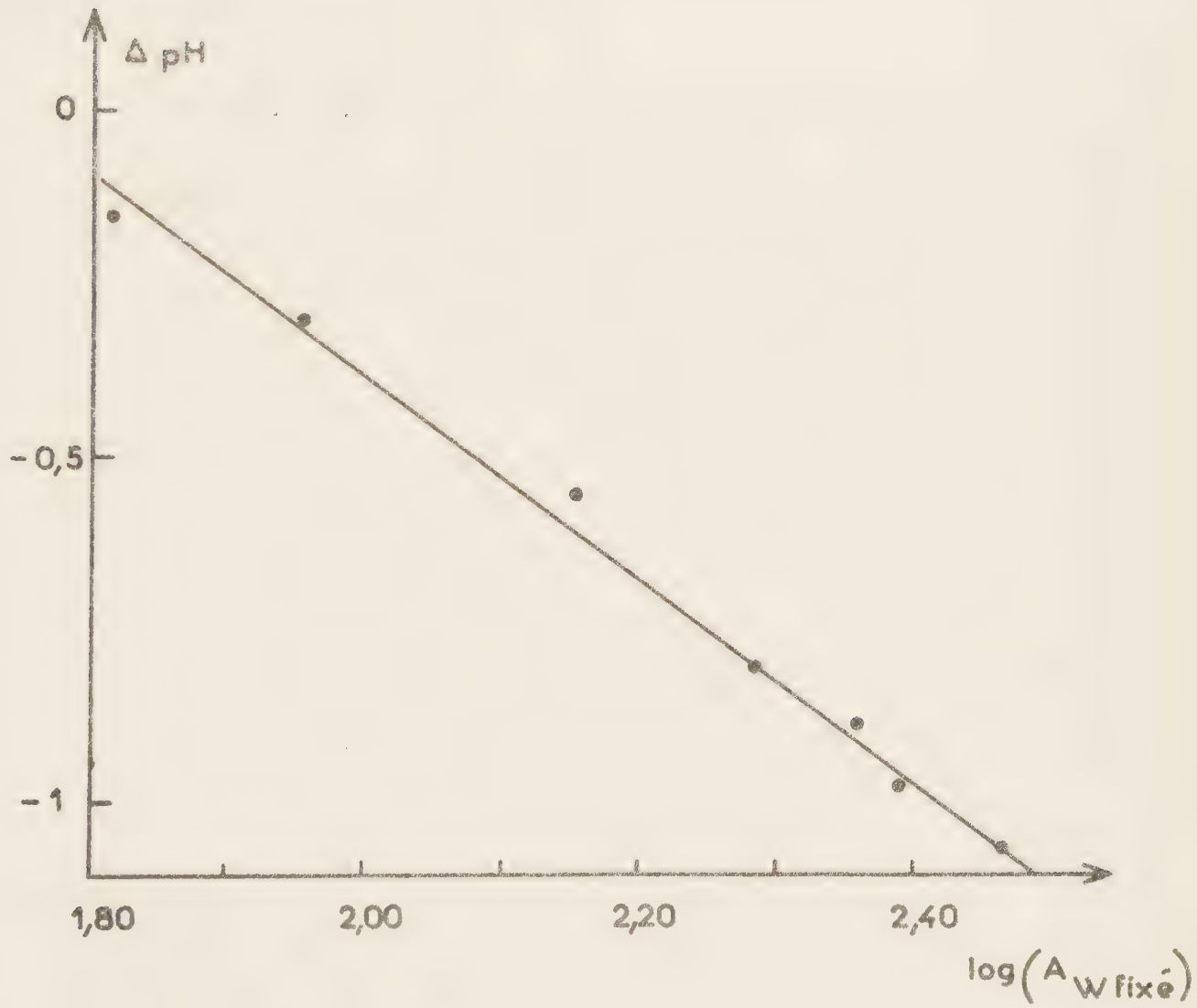


Figure 11

Le logarithme de l'activité de l'électrode est donc égal, à une constante additive près, au logarithme de la quantité de tungstène fixé sur l'électrode. Les courbes des figures(3)et(9)permettent de tracer la courbe représentée à la figure (11) donnant la dérive apparente du pH en fonction du logarithme de l'activité de l'électrode.

t_h	$-\Delta pH$	Ac/10'	log A
1	0,15	64	1,81
2	0,30	90	1,95
4	0,55	140	2,15
8	0,80	192	2,28
10	0,88	227	2,36
14	0,98	248	2,39
20	1,06	285	2,46

TABLEAU IV

Cette courbe est une droite dont la pente correspond à une variation de 84 mV du potentiel de l'électrode de verre lorsque la quantité de tungstène fixé est multipliée par dix. Ce résultat peut être rapproché de celui de HAUGAARD (42) qui a déterminé le potentiel électrique d'une électrode de verre fraîchement soufflée en fonction du logarithme de la quantité d'ions H^+ fixés par cette électrode : cette courbe est également une droite dont la pente correspond à une variation de 60 mV lorsque la quantité d'ions H^+ fixés sur le verre est multipliée par un facteur dix.

TABLEAU II

Tableau de RAWSON

GROUP III	GROUP IV	GROUP V	GROUP VI
(B)	C	N	O
Al	(Si)	(P)	S
Sc	Ti	V	Cr
Ga	Ge	(As)	Se
Y	Zr	Nb	Mo
In	Sn	(Sb)	Te
Rare Earths	Hf	Ta	W
Tl	Pb	Bi	Po

Elements, the oxides of which are either glass formers or conditional glass formers.

Remplacement isomorphique des ions
(V. M. Goldschmidt).

Rayons Å											
0.1 — 0.3	B^{3+}	C^{4+}	N^{5+}	S^{6+}							
0.3 — 0.5	Be^{2+}	Si^{4+}	Ge^{4+}	P^{5+}	V^{5+}	Mo^{6+}	W^{6+}				
0.5 — 0.7	Al^{3+}	Ga^{3+}	Fe^{3+}	Cr^{3+}	V^{3+}	Ti^{4+}	Nb^{5+}	Ta^{5+}			
0.7 — 0.9	Li^{+}	Mg^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}	Fe^{2+}	Zn^{2+}	Sc^{3+}	In^{3+}	Zr^{4+}	Hf^{4+}	Sn^{4+}
0.9 — 1.1	Na^{+}	Ca^{2+}	Cd^{2+}	Y^{3+}	Gd^{3+} à	Lu^{3+}	Ce^{3+}	Th^{4+}	U^{4+}		
1.1 — 1.4	K^{+}	Sr^{2+}	La^{3+} à	Eu^{3+}							
1.4 — 1.7	Rb^{+}	Tl^{+}	Cs^{+}	Ba^{2+}	Ra^{2+}						

B) Dérive du potentiel de l'électrode de verre en fonction du critère de RAWSON (33)

Etant donné que la transformation liquide ⟶ cristal peut nécessiter la rupture de certaines liaisons interatomiques afin de rendre possible l'édification de la structure cristalline, SUN (43, 44) a fait remarquer que la tendance à la formation d'un verre est d'autant plus prononcée que les liaisons interatomiques dans le liquide sont plus fortes. L'énergie E_{M-O} d'une liaison métal-oxygène a été prise par SUN égale à l'énergie de dissociation de l'oxyde métallique en atomes gazeux, divisée par le nombre d'atomes d'oxygène entourant le métal dans le cristal ou dans le verre. Pour les oxydes du type M_2O_5 SUN donne deux valeurs de l'énergie de liaison selon que l'on admet l'atome M entouré de 4 ou de 5 atomes d'oxygène (Tableau V).

Nature de la liaison	E_{Kcal} (d'après SUN)	$E_{Kcal}/T_F\ °K$ Critère de Rawson	$T_F\ °K$ (Handbook 97thEd.)
Si - O	106	0,053	2000 (Quartz 1750)
W - O	103	0,059	1746
Mo - O	92	0,086	1068
V - O	90 - 112	0,095-0,119	953
B - O	119 - 89	0,164-0,122	723
Al - O	101 - 79	0,044-0,034	2300
P - O	88 - 111	0,104-0,131	858
As - O	70 - 87	0,119-0,147	588
Cr - O			470

TABLEAU V

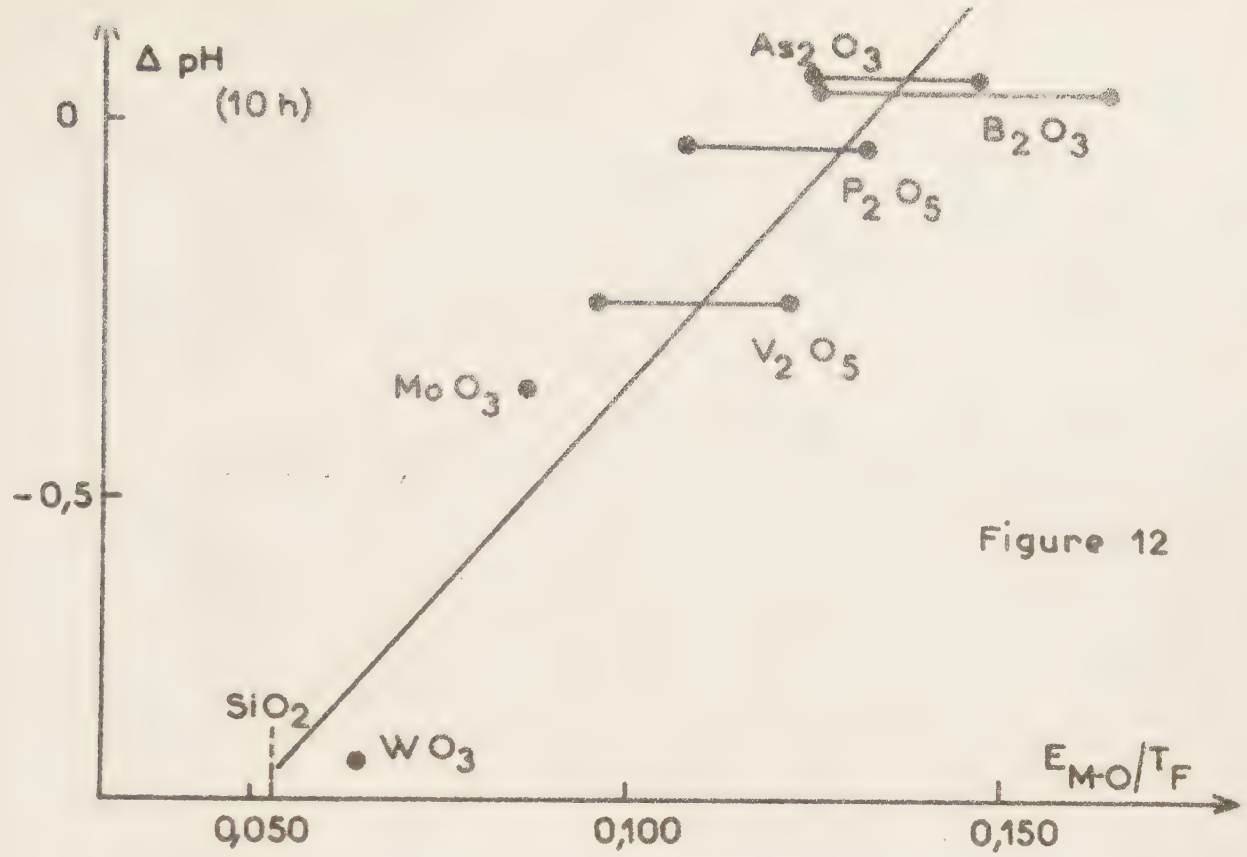


Figure 12

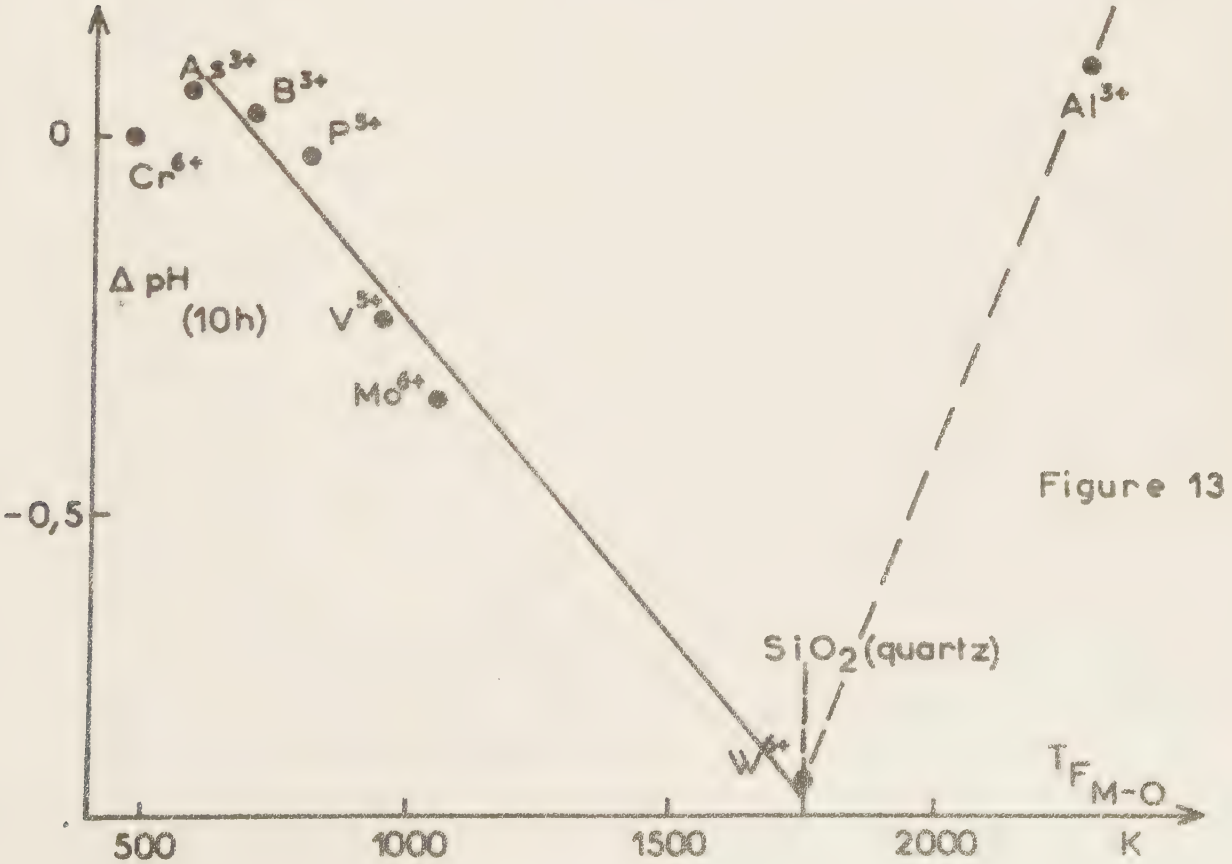


Figure 13

RAWSON (33) estime qu'un meilleur critère que celui de SUN devrait également faire intervenir l'énergie thermique disponible dans le milieu lors de la solidification. Il propose de diviser E_{M-O} (en Kcal) par la température de fusion T_F (en °K) de l'oxyde.

Si nous portons Δ pH mesuré après 10 heures en fonction du critère de RAWSON (Figure 12) en utilisant les valeurs de $\frac{E_{M-O}}{T_F}$ trouvées dans son ouvrage (33) nous constatons l'existence d'une corrélation très nette: la dérive est d'autant plus importante que le rapport E_{M-O}/T_F est plus voisin de la valeur 0,053 caractéristique de SiO_2. Il se pourrait que l'énergie d'activation pour l'échange

$$Si^{4+} \rightleftharpoons M^{x+}$$

soit d'autant plus faible que E_{M-O}/T_F est plus voisin de la valeur 0,053 caractéristique de SiO_2.

On peut également constater l'existence d'une bonne corrélation, sauf pour Al^{3+}, entre la valeur de Δ pH mesurée après 10 heures et la température de fusion de l'oxyde correspondant au cation étudié (Fig. 13). La courbe de la figure 13 montre que la dérive est d'autant plus importante, en valeur absolue, que la température de fusion de l'oxyde est plus voisine de celle de SiO_2. Cette constatation suggère de représenter $|\Delta pH|$ en fonction de la valeur absolue de la différence entre la température de fusion de l'oxyde correspondant au cation étudié et celle de SiO_2. Cette corrélation est représentée à la figure 14. Al^{3+} reste cependant situé légèrement à l'écart de la droite: c'est aussi le seul élément se trouvant dans la solution à l'état de cation Al^{3+}, alors que les autres cations W^{6+}, Mo^{6+}, As^{3+}, As^{5+}, V^{5+}, P^{5+}, B^{3+} et Cr^{6+} s'y trouvent à l'état d'oxyanions.

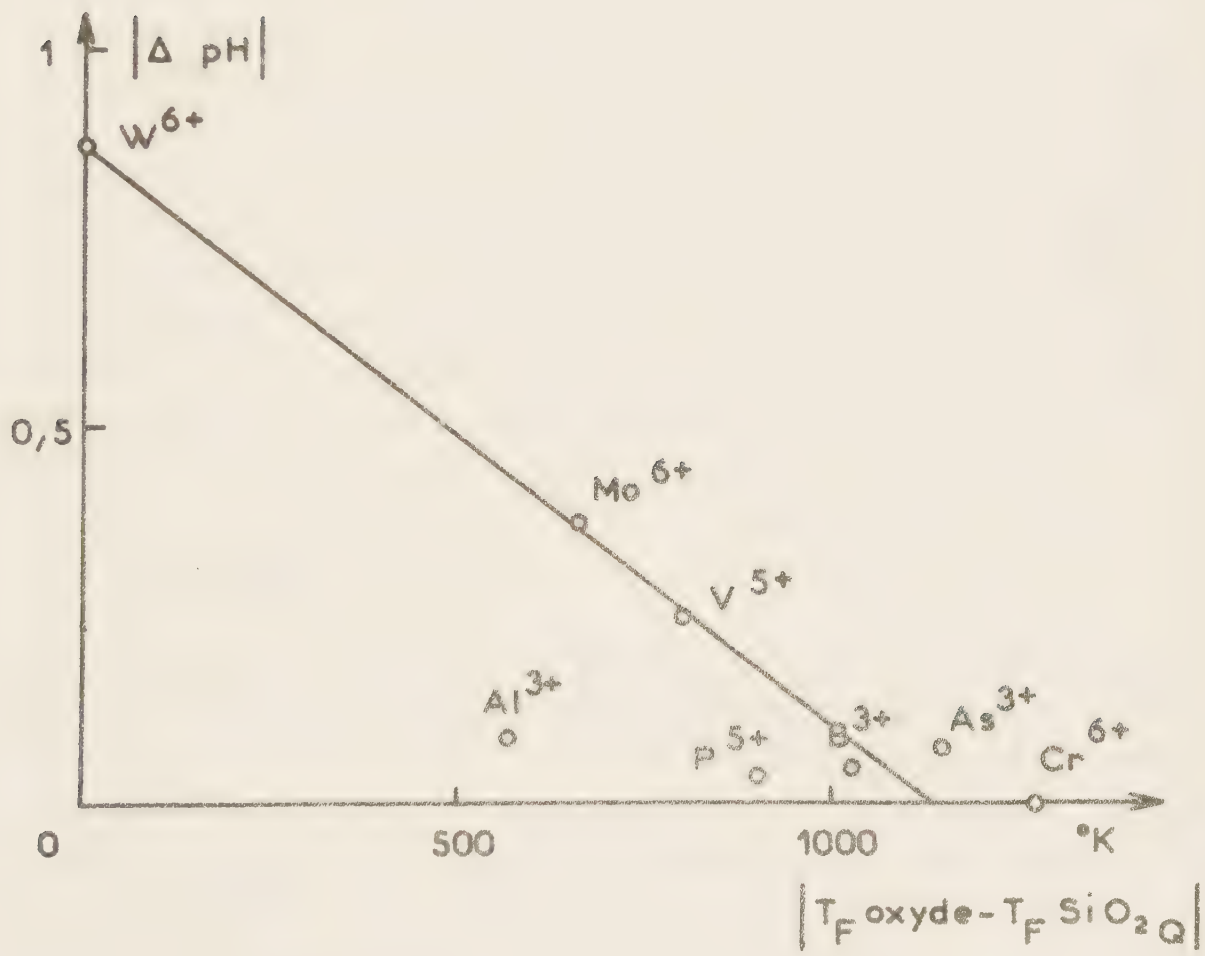


Figure 14

C) Critères géométriques et critères énergétiques. Cas de Cr^{6+}

Dans la table de Goldschmidt (Tableau II) nous avons souligné les cations que nous avons étudiés et dont le diamètre est voisin de celui de Si^{4+}. Le cation Cr^{6+} qui, dans cette table, devrait figurer à la deuxième ligne (diamètre compris entre 0,3 et 0,5 Å) remplit bien la condition géométrique pouvant conduire, d'après notre hypothèse, à la substitution de Si^{4+}. Cependant la condition énergétique n'est vraisemblablement pas remplie dans ce cas. En effet, dans le tableau de RAWSON (Tableau II) les éléments dont les oxydes conduisent spontanément à des verres sont entourés d'un carré, alors que les oxydes qui ne donnent des verres qu'en présence d'un autre oxyde sont entourés d'un cercle. On peut remarquer d'après ce tableau que le chrome est un élément dont l'oxyde CrO_3 n'est vitrescible ni spontanément, ni même en présence d'un autre oxyde: aussi, bien que Cr^{6+} présente un diamètre voisin de celui de Si^{4+}, n'avons nous constaté aucune dérive de l'électrode de verre en présence de CrO_4^{2-} $\frac{M}{2}$ à pH 8,30.

VI) Conclusions

1) Nous avons montré que le potentiel d'une électrode de verre plongée dans un milieu contenant des cations tel que Al^{3+} ou tels que B^{3+}, P^{5+}, V^{5+}, As^{3+}, As^{5+}, Mo^{6+}, W^{6+} (dans les oxyanions correspondants) subit une dérive en fonction du temps. Cette dérive, rapide au début de l'immersion devient assez lente après 20 heures et s'accompagne du passage de Si en solution et, réciproquement, de la fixation du cation étudié sur l'électrode de verre comme on a pu le vérifier dans le cas de Mo^{6+} et W^{6+}.

2) La dissolution de SiO_2 et la fixation de W^{6+} sont, tout comme la dérive du potentiel de l'électrode, des phénomènes rapides au début de l'immersion et deviennent assez lents après un même délai d'environ 20 heures. Dérive du potentiel, dissolution de SiO_2 et fixation du cation étudié sur l'électrode sont vraisemblablement trois phénomènes liés par une cause commune.

3) La dérive du potentiel a lieu vers des valeurs positives si la charge du cation étudié est supérieure à 4^+ et vers des valeurs négatives si cette charge est inférieure à 4^+. Le cas de As^{3+} et de As^{5+} paraît significatif à cet égard.

4) La vitesse de la dérive est d'autant plus grande que le rapport: énergie de liaison du cation à l'oxygène dans l'oxyde correspondant divisé par la température de fusion de cet oxyde (critère de RAWSON) est plus voisin de la valeur 0,053 caractéristique de SiO_2.

5) Tous les cations qui ont donné lieu à ces phénomènes ont un diamètre voisin de celui de Si^{4+}. Cette condition cependant n'est pas suffisante pour conduire à une dérive comme le montre le cas de Cr^{6+}. Une condition énergétique concernant l'énergie d'activation de l'échange

$$Si^{4+} \rightleftharpoons Me^{x+}$$

doit sans doute être satisfaite, en sus de la condition géométrique pour que la substitution soit cinétiquement possible.

6) L'ensemble de ces résultats pourrait s'expliquer par l'hypothèse d'une substitution du cation étranger à Si^{4+} dans les tétraèdres SiO_4 formant le squelette silicique du verre.

DEUXIEME PARTIE

ETUDE DE L'EFFET DE LA FORCE IONIQUE SUR LES EQUILIBRES DE CONDENSATION DES TUNGSTATES

-=-=-=-=-=-=-

I. Introduction

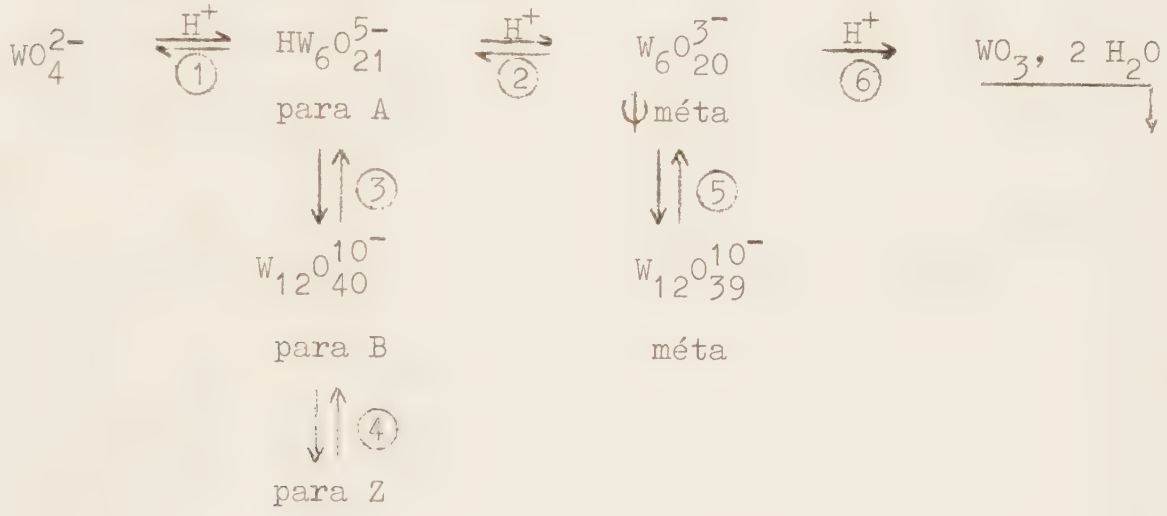
Les éléments du groupe VIa de la classification périodique forment des oxyanions du type $M^{VI}O_4^{2-}$ où M peut être le chrome, le molybdène ou le tungstène. Les chromates, molybdates et tungstates se condensent vers les pH bas pour donner des isopolyanions de poids moléculaire élevé. Les isopolyanions sont liés à la classe plus importante des hétéropolyanions où le tungstate et le molybdate se condensent autour d'un ion étranger. Depuis leur découverte au début du 19^{e} siècle les polyanions ont intéressé des générations de chimistes à cause de leurs propriétés inhabituelles, par exemple poids moléculaire et charge électrique élevés et une grande mobilité dans la plupart des solvants aqueux ou organiques. Ils sont très importants en biochimie, en biologie, en métallurgie, en chimie analytique, dans la chimie des polymères, la catalyse et les industries des colorants (45).

Notre travail, au début, devait consister en l'étude par une méthode potentiométrique de la formation des isopolytungstates. Les propriétés des solutions de tungstates ont été très étudiées. Déjà en 1927 BRITTON (46) en dosant une solution 0,1M en Na_2WO_4 par un acide trouve une inflexion faible pour un rapport $\frac{H+}{WO_4^{=}} = \frac{3}{2}$ ce qui paraît en contradiction avec les résultats à attendre pour le déplacement d'un diacide de son sel de sodium.

D'autres auteurs très nombreux ont étudié cette réaction, ils sont cités dans l'article de D.L. KEPPERT (47) qui constitue une revue de la littérature jusqu'en 1961 environ. Beaucoup de chercheurs ont étudié l'influence du sel de fond, certains auteurs, parmi eux SOUCHAY (48) et BIEHLER (49) ont montré que l'addition d'un sulfate ou d'un chlorure permettait de préciser la position du point d'inflexion correspondant à la formation du paratungstate, mais RAO (50) à l'inverse trouve que le sel de fond n'a pas d'influence sur la forme de la courbe de titrage. Nous avons donc entrepris à 25°C en présence de NaCl 3M et 0,5M une étude plus détaillée de la réaction de formation du paratungstate, en vue de

calculer sa constante de stabilité apparente dans ces milieux. Nous espérions pouvoir étudier aussi la formation du ψ-métatungstate de la même manière; nous n'avons pu le faire par suite de difficultés expérimentales dues principalement à la lenteur d'établissement des équilibres dans ce système.

Par ailleurs après la formation du paratungstate A les réactions en solution ne sont plus uniques mais ont lieu vraisemblablement assez lentement selon un schéma du type suivant, proposé par O. GLEMSER et al. (1) :



Nous avons pu étudier l'équilibre (1) par potentiométrie et l'équilibre (2) par polarographie en utilisant dans ce dernier cas la même technique que P. SOUCHAY (51).

II. Etude potentiométrique

A) Préparation des solutions

Nous nous proposons d'étudier un équilibre du type

$$pWO_4^{=} + q\ H^+ \rightleftharpoons IPA + n\ H_2O$$

par mesure du pH. Par définition pH = -log C_{H^+} f_{H^+} et f_{H^+} est

inconnu. Cependant si on opère dans un sel de fond suffisamment concentré, les ions H^+ vont surtout être entourés par des ions chlorures Cl^-, ce qui entraînera un facteur d'activité pratiquement constant f_{H^+}, quelle que soit la concentration en ions tungstates libres ou en isopolyanions.

1) Composition des solutions

Il faut préparer des solutions caractérisées, d'une part par V, valeur en litre du volume de solution dans lequel est dissouteune molécule gramme de WO_4Na_2, 2 H_2O, et d'autre part, par la valeur x, rapport du nombre de moles de HCl ajoutées à une mole de Na_2WO_4, 2 H_2O. Dans chaque série de mesure la concentration du sel de fond doit rester constante.

Nous avons opéré de la même façon que SCHWING (5) et HAERINGER et SCHWING (52) en préparant des solutions

(a) αM en NaCl

(b) βM en WO_4Na_2, 2 H_2O, (α-2β) M en NaCl

(c) M en HCl, (α-γ) M en NaCl

α a été pris égal à 3 ou à 0,5.

β a été choisi de façon à ce que V prenne les valeurs : 12,5 ; 25 ; 50 ; 100 ; 200 ; 400 et 800, et γ a été pris de façon à ce que l'on puisse préparer des solutions (d) de titre variable en HCl dans le but d'obtenir des x (rapport du nombre de moles de HCl, au nombre de moles de WO_4Na_2, 2 H_2O) variant de 0,1 à 1,20 en ajoutant 25 ml de solution (b) à 25 ml de solution (d) dans la cellule de mesure (pour $x \geqslant 1,20$, il nous a été impossible de faire des mesures reproductibles et stables).

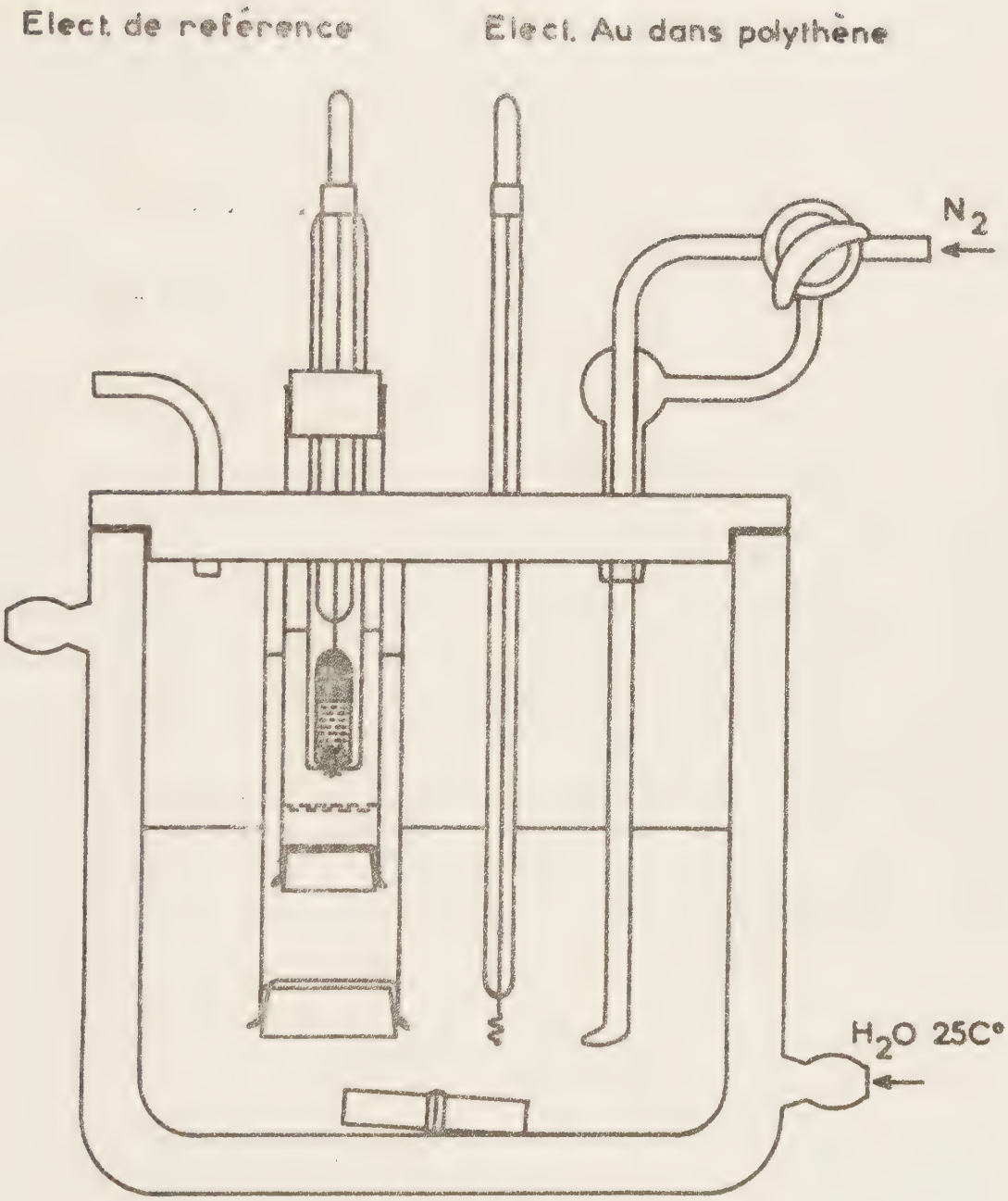


Figure 15

2) Dispositif expérimental

a) Appareillage

Nous avons utilisé un montage potentiométrique classique constitué par un potentiomètre AOIP P12, une alimentation stabilisée AOIP ZP et comme instrument de zéro un galvanomètre AOIP G 223a.

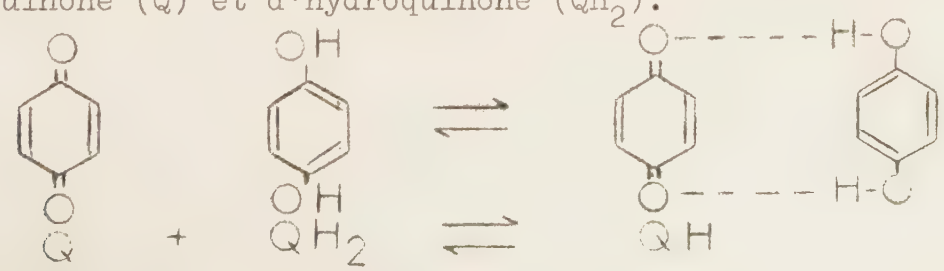
La cellule de mesure (fig. 15) utilisée avait une capacité de 150 ml environ et était thermorégulée à (25+ ± 0,1)°C grâce à un thermostat à circulation type Prolabo.

b) Electrodes de mesures

Pour mesurer le pH il nous faut une électrode réversible par rapport aux ions H^+, nous ne pouvions pas utiliser l'électrode de verre qui ne peut convenir à mesurer, avec une précision suffisante, les pH dans ces milieux. Certains auteurs (3,5) à part nous, avaient montré que l'électrode de verre ne convenait pas. L'électrode à hydrogène ne peut pas convenir non plus; nous utiliserons l'électrode à quinhydrone bien que certains pH que nous mesurons soient voisins de 8 . Cette électrode convient parfaitement et donne une précision suffisante, à condition d'extrapoler la fém de la pile au temps t = 0. Nous opposons cette électrode à quinhydrone à une électrode au calomel dont nous décrirons la préparation.

α) Electrode à quinhydrone

Les mesures de pH sont effectuéesà l'aide d'une électrode à quinhydrone (QH); la quinhydrone est un composé stoechiométrique de quinone (Q) et d'hydroquinone (QH_2).



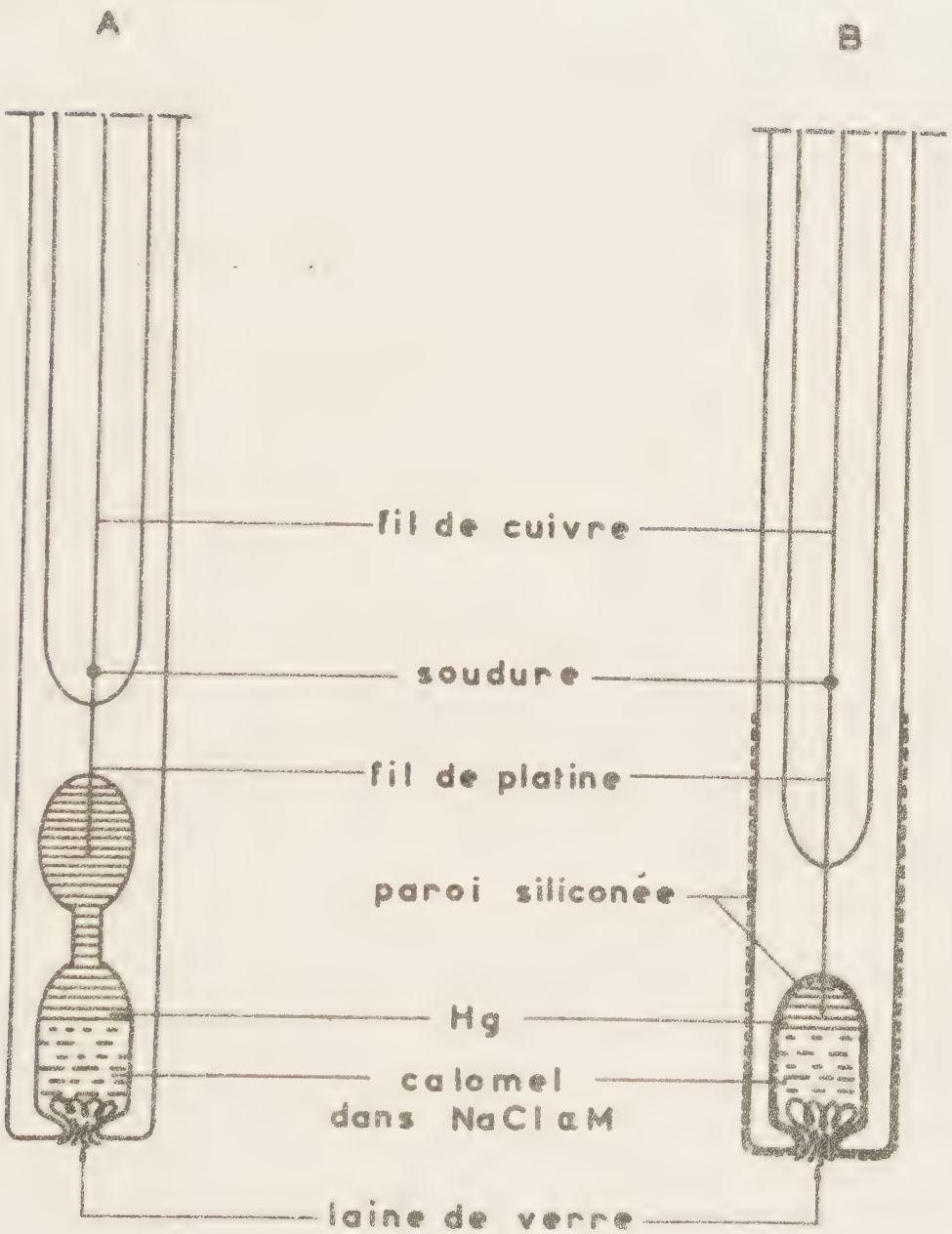

A
B
fil de cuivre
soudure
fil de platine
paroi siliconée
Hg
calomel
dans NaCl aM
laine de verre

Figure 16

La mesure du potentiel de la solution se fait par l'intermédiaire d'une électrode d'or soudée dans un tube de polyéthylène.

L'électrode à quinhydrone est d'un emploi facile mais il faut, malgré tout, prendre un certain nombre de précautions car en effet la quinone se sublime très facilement à l'air. La quinhydrone a donc tendance à se détériorer vite, il y a en général un excès d'hydroquinone. Le potentiel de l'électrode à quinhydrone ne reste pas stable, c'est le cas en général de la quinhydrone du commerce qu'il faut recristalliser.

L'expression de son potentiel est :

$$e = e^{\circ}_{QH} + \frac{RT}{2F}\left[\text{Ln}\ \frac{C_Q}{C_{QH_2}} + \text{Ln}\ \frac{f_Q}{f_{QH_2}}\right] + \frac{RT}{F}\ \text{Ln}\ a_{H^+}$$

La quinhydrone étant recristallisée $C_Q = C_{QH_2}$. Par ailleurs la présence d'un sel de fond modifie différemment les facteurs d'activité de la quinone et de l'hydroquinone. L'effet de sel $\frac{RT}{2F}\ \text{Ln}\ \frac{f_Q}{f_{QH_2}}$ étant indépendant du pH (2), cette quantité est une constante, que l'on pourra inclure pour une concentration donnée en NaCl dans e°_{QH}.

Pour mesurer le potentiel de la solution, nous avons choisi, comme SCHWING, une électrode d'or que nous soudons dans un tube de polyéthylène. Le nettoyage de l'électrode se fait par rinçage à l'alcool, puis nous la flambions à la flamme d'une lampe à alcool (53), ce qui avait l'avantage de régénérer à chaque fois la soudure or-polyéthylène qui, de cette façon, restait bien étanche.

β) Electrode de référence

Les électrodes ayant une structure classique(fig. 16A) ont donné des mesures erratiques; en effet il se forme un film liquide entre le mercure et le verre qui tend à repousser le calomel vers le bas, ce qui modifie le potentiel de cette électrode.

Il s'agit de l'"effet de paroi" signalé par HARNED et EHLERS (54). Pour éliminer totalement cet effet nous avons siliconné l'enveloppe de verre. Ce traitement est préconisé par de nombreux auteurs ainsi que la forme de l'électrode que nous avons utilisée , voir Lord WYNNE-JONES et al. (55). Après un dégraissage à CCl_4, nous avons fait plonger les enveloppes de verre constituant les électrodes dans une solution de silicone à 2 % dans CCl_4. Nous avons utilisé le Fluide SI200,200 centistokes, de la Maison Siss. Ensuite les électrodes ont été portées à 300°C pendant une heure environ, puis refroidies lentement de façon à ce que la soudure cristal-platine ne se brise pas. L'enveloppe de verre avait une géométrie simplifiée (fig. 16B). Une fois les électrodes refroidies il suffit de gratter le fil de platine pour assurer un bon contact électrique. Les électrodes ont ensuite été emplies. Nous avons utilisé du mercure à 99,99999 %, du calomel RP exempt de bromure et du NaCl recristallisé. Nous avons préparé des électrodes à la fois à l'abri de l'oxygène de l'air, et en présence d'air sans constater de différences notables. Les électrodes étaient bouchées par un tampon de laine de verre puis mises dans une enveloppe de verre contenant du NaCl αM (voir fig. 15).

Nous contrôlons l'électrode au calomel dans un tampon NaCl 2,99M - HCl 0,01M en mesurant la fém de la pile $\ominus$ Hg-Hg_2Cl_2, NaCl 3M/NaCl 3M/NaCl 2,99M, HCl 0,01M, QH-Au $\oplus$. Cette fém mesurée à 25°C [a] est de [b] 343,40 ± 0,05 mV, sans correction de potentiel de jonction liquide.

Les électrodes dont nous nous sommes servi étaient équipotentielles à mieux que 0,04 mV près (mesuré au pont AOIP).

3) Purification des produits

a) Eau

Nous utilisons de l'eau bipermutée que nous préparons de la façon suivante: nous faisons passer de l'eau distillée sur une première colonne de résines échangeuses d'ions à lit mélangé

type DEMINO, puis sur une deuxième colonne échangeuse de type SAGEI A 20. De cette façon nous obtenons une eau dont la résistivité doit être de l'ordre de 20 mégohms-cm. Cette eau est préparée au fur et à mesure des besoins; elle est quelquefois stockée, autant que possible à l'abri de l'anhydride carbonique atmosphérique, dans une bouteille en polythène. Nous savons que dans ces dernières conditions la qualité de l'eau tend à se détériorer (56) en cas de stockage trop prolongé que nous évitons.

b) NaCl

Nous utilisons le chlorure de sodium comme sel de fond donc en quantité importante par rapport au tungstate. Nous avons dû nous assurer de la neutralité acido-basique de ce sel et mettre en oeuvre une méthode de recristallisation. Nous avons vérifié cette neutralité par trois méthodes.

α) Méthode de J.P. SCHWING (2)

On compare les fém. des deux piles électrochimiques suivantes :

$$P_1 \quad \overset{(-)}{\text{Hg-Hg}_2\text{Cl}_2,\text{NaCl 3M/NaCl 2,99M - HCl 0,01M, QH-Au}} \overset{(+)}{\underset{E_{j_1}}{}}$$

$$P_2 \quad \overset{(-)}{\text{Hg-Hg}_2\text{Cl}_2,\text{NaCl 3M/NaCl 2,999M-HCl 0,001M, QH-Au}} \overset{(+)}{\underset{E_{j_2}}{}}$$

dont les fém. mesurées par SCHWING sont :

$E_1 = 343{,}40$ mV et $E_2 = 284{,}44$ mV.

La différence $\Delta E = E_1 - E_2$ devrait être égale à 59,16 mV si le chlorure de sodium est parfaitement neutre, le facteur d'activité de H^+ constant, les potentiels de jonction négligeables

et l'effet de sel sur le potentiel de l'électrode à quinhydrone inexistant. En fait, par suite de l'inégalité des potentiels de jonction E_{j_1} et E_{j_2} et de l'inégalité des effets de sel sur le potentiel standard de l'électrode à quinhydrone la différence ΔE doit, d'après les mesures de SCHWING (5) être égale à 59,96 mV.

On prépare donc des solutions de type (1): NaCl 2,99M, HCl 0,01M et de type (2): NaCl 2,99M, HCl 0,01M, avec le chlorure de sodium dont on dispose. On mesure alors la fém. des deux piles. On en déduit une différence de fém. $\Delta E'$. Soit x la concentration réelle des ions H^+ dans la solution de type 2 (après neutralisation de la basicité de NaCl) on a alors (5) :

$$\Delta E' - 58,96 = 59,16 \log \frac{10^{-3}}{x}$$

On tire de cette expression la valeur de log x :

$$\log x = -(3 + \frac{\Delta E' - 58,96}{59,16})$$

Les 3 moles de NaCl ont donc introduit 10^{-3} -x équivalent OH^- par litre de solution.

D'après nos mesures nous trouvons pour du NaCl RP pour analyses un $\Delta E' = 60,9$ mV, ce qui conduit à $2,5\ 10^{-5}$ équivalent OH^-/litre. Le NaCl pour analyses, quelle que soit sa provenance: Prolabo, Merck, Fluka, BDH ....., nous a toujours donné des résultats du même ordre de grandeur compris entre 1 et 3.10^{-5} équivalent OH^- par litre.

β) Méthode de G. SCHORSCH (57)

Il s'agit d'une variante de la méthode coulométrique de CIAVATTA (58) qui permet de contrôler la teneur en impuretés acido-basiques d'une solution concentrée de sel de fond.

Nous ne détaillerons pas cette méthode qui est très sensible. Nous constatons que dans tous les cas le chlorure de sodium est légèrement basique. Pour doser une solution 3M en NaCl RP, on ajoute 1 ml d'acide chlorhydrique N/10 mesuré à l'aide d'une microburette MANOSTAT: le dosage en retour se fait par coulométrie indirecte la production des ions OH^- étant due à un courant de 10 mA.

Nous trouvons 1.10^{-5} équivalent OH^- par litre.

γ) Méthode de dosage direct

A l'aide d'un pHmètre Radiometer nous effectuons un dosage acido-basique à l'aide d'une électrode de verre spéciale pour milieux sodiques (type HA Tacussel) et d'une électrode de référence au calomel dans KCl saturé. On ajoute de l'acide chlorhydrique, la courbe $[H^+] = f(c)$, c étant la concentration de l'acide ajouté, extrapolée pour une concentration en ions $[H^+] = 10^{-7}$, devrait passer, si le sel était parfaitement neutre, par c = 0. Cette courbe passe par c positif cela confirme donc encore que le NaCl est légèrement basique.

Les résultats obtenus par ces différentes méthodes concordent parfaitement; nous avons le plus généralement utilisé la méthode de SCHWING pour des raisons de commodité, ces mesures se faisant avec le même appareillage que l'étude potentiométrique des tungstates. Néanmoins surtout au début de ce travail, nous avons utilisé la méthode de G. SCHORSCH durant la mise au point de la méthode de recristallisation.

Les résultats concordants obtenus nous ont montré qu'il était nécessaire de recristalliser notre sel de fond. Nous avons recristallisé NaCl dans des bechers en Téflon par évaporation à l'aide d'un appareil de chauffage qui permettait d'éviter autant que possible, la formation de croûtes de sel le long des parois.

Le séchage était effectué sur une claie, entre deux feuilles de papier filtre dans un courant d'air à 40-50°C environ.

Nous avons étudié l'influence du nombre de recristallisations sur la "qualité" du sel obtenu. Pratiquement, après une seule recristallisation le résultat est satisfaisant, ce qui est conforme aux travaux de SCHORSCH. Nous trouvons après une recristallisation que la teneur en équivalent OH^- par litre est descendue à 3.10^{-6}. Ce résultat a toujours été observé quelle que soit la méthode utilisée pour le contrôle.

Le sel séché sur claie reste légèrement humide; après contrôle nous avons tenu compte de l'humidité résiduelle qui était de 0,5 % en poids.

c) Electrode à quinhydrone

α) Recristallisation de la quinhydrone

Nous avons recristallisé la quinhydrone selon la méthode de J.P. SCHWING (2). On dissout la quinhydrone dans de l'acétate d'éthyle Merck p.a. bouillant en évitant de laisser s'échapper la quinone. On filtre rapidement sur un buchner de façon à séparer l'excès de quinhydrone. Le filtrat est mis au réfrigérateur à 0°C, la quinhydrone cristallise. On filtre à froid, lave avec de l'acétate d'éthyle à 0°C. On recueille les paillettes de quinhydrone que l'on fait sécher entre deux feuilles de papier filtre sur une claie bien aérée. La quinhydrone ainsi obtenue est conservée dans un flacon brun à l'abri de la lumière et de l'air. Avant de l'utiliser nous devons procéder à un contrôle de sa pureté.

β) Contrôle de la pureté de la quinhydrone

Nous contrôlons la quinhydrone toujours selon la méthode de SCHWING (2) en plongeant deux électrodes d'or identiques dans

une solution tampon connue, par exemple HCl 0,01M. Après dégazage nous introduisons environ 200 mg de quinhydrone à l'aide d'une spatule et mesurons, grâce à un potentiomètre AOIP P12 le potentiel aux bornes des électrodes qui doit être nul. Nous plaçons une des électrodes dans un tube dont la base est percée d'un petit trou et y aspirons une partie de la solution. Dans le vase nous ajoutons alors un excès de QH de 400 à 600 mg, de façon à ce que si la QH n'est pas stoechiométrique il y ait formation d'une dissymétrie, par suite d'un excès d'hydroquinone. S'il y a dissymétrie, nous devons mesurer aux bornes des deux électrodes d'or une fém. En général cette fém. était inférieure ou égale à 0,03 mV et nous considérions que dans ces conditions la quinhydrone était bien recristallisée.

Nous avons vérifié qu'il n'y avait pas réaction entre la quinhydrone et les ions tungstiques. En effet le spectre visible de la quinhydrone dans une solution de HCl 0,01M est très voisin de celui de la quinhydrone dans une solution de tungstate, pendant environ 1/2 heure. Après ce temps la quinhydrone se dégrade, en donnant des composés lourds, ceci est conforme à l'étude de SCHWING (2).

d) Tungstate de sodium

Nous avons utilisé du tungstate de sodium dihydraté : $Na_2\ WO_4\ 2\ H_2O$ soit Prolabo, soit Merck qualité pour analyses. Nous avons vérifié que nous avions bien le dihydrate par thermobalance. Etant donné les spécifications de la fiche d'analyse de ce produit, il ne nous a pas semblé nécessaire de le recristalliser.

e) Acide chlorhydrique

L'acide chlorhydrique utilisé a été obtenu à partir de Titrisol Merck, ces solutions nous ont toujours donné satisfaction. Nous avons vérifié le titre et le facteur des solutions préparées.

B. Méthodes permettant d'interpréter les résultats

Pour interpréter nos résultats, nous avons utilisé la méthode de la surface potentiométrique de LEFEBVRE (6) et des réductions successives mise au point par BYE (7) ainsi qu'en partie la méthode"Coret+ links"de SILLEN (8).

1) Méthode de la surface potentiométrique

a) Théorie

α) Utilisation d'un modèle parfait - Première relation de BYE

Supposons que l'on mélange dans un volume V, n_a molécules d'un gaz parfait A et n_b molécules d'un autre gaz parfait B et qu'il y ait réaction selon l'équation :

$$p_i A + q_i B \rightleftharpoons A_{p_i} B_{q_i}$$

et soit k_i la constante relative à cet équilibre.
Appelons x le rapport du nombre de moles de B au nombre de moles de A soit donc

$$x = \frac{n_b}{n_a}$$

Si N désigne le nombre total de moles de gaz présentes dans le volume V, et si P est la pression totale dans le système, nous avons la relation

$$PV = NRT \quad (1)$$

En introduisant la fonction énergie libre de HELMHOLTZ F, nous savons que

$$P = - \frac{\partial F}{\partial V} \quad (2)$$

De la comparaison de (1) et de (2) on déduit :

$$N = - \frac{V}{RT} \frac{\partial F}{\partial V} = - \frac{1}{RT} \frac{\partial F}{\partial \mathrm{Ln}V} \qquad (3)$$

Différentions (3) par rapport à x

$$\frac{\partial N}{\partial x} = - \frac{1}{RT} \frac{\partial^2 F}{\partial \mathrm{Ln}V \, \partial x} \qquad (4)$$

mais le potentiel chimique de B s'écrit

$$\mu_B = \frac{\partial F}{\partial n_b}$$

et si $n_a = 1$ $$\mu_B = \frac{\partial F}{\partial x} \qquad (5)$$

Le potentiel chimique de B peut aussi s'écrire sous la forme

$$\mu_B = \mu_B^{\circ} + RT \ \mathrm{Ln}b \qquad (6)$$

où b est la concentration en B

en posant alors pb = -log b nous obtenons

$$\mu_B = \mu_B^{\circ} - 2{,}30 \ RT \ pb \qquad (7)$$

Différentions (6) par rapport à LnV

$$\frac{\partial \mu_B}{\partial \mathrm{Ln}V} = RT \frac{\partial \mathrm{Ln}b}{\partial \mathrm{Ln}V} = 2{,}30 \ RT \frac{\partial \log b}{\partial \mathrm{Ln}V} = -RT \frac{\partial pb}{\partial \log V} \qquad (8)$$

Différentions (5) par rapport à LnV

$$\frac{\partial \mu_B}{\partial \mathrm{Ln}V} = \frac{\partial^2 F}{\partial x \, \partial \mathrm{Ln}V}$$

mais compte tenu de la relation (3) il vient :

$$\frac{\partial \mu_B}{\partial \mathrm{Ln}V} = - RT \frac{\partial N}{\partial x} \qquad (9)$$

comparons (8) et (9) nous trouvons

$$\frac{\partial pb}{\partial \log V} = \frac{\partial N}{\partial x} \qquad (10)$$

En intégrant la relation (10) entre 0 et x cela nous donne la première relation de BYE

$$\boxed{N(x) = N(0) + \int_0^x \frac{\partial pb}{\partial \log V} dx} \qquad (11)$$

β) Application de la relation de Gibbs-Duhem-Margulés
$2^{ème}$ relation de BYE

En tirant P de la relation (1) et en différentiant on obtient

$$dP = \frac{RT}{V} dN - RTN \frac{\partial V}{V^2} \qquad (12)$$

la relation de Gibbs-Duhem-Margulès s'écrit :

$$d\mu_A + x\, d\mu_B = - SdT + VdP \qquad (13)$$

si on opère à température constante dT = 0, et en tenant compte de (12), l'équation (13) devient

$$d\mu_A + x\, d\mu_B = RTdN - RTN \frac{\partial V}{V} \qquad (14)$$

si on opère à volume constant on déduit de (14) la relation suivante

$$d\mu_A + x\, d\mu_B = RTdN \qquad (15)$$

Connaissant l'expression des potentiels chimiques de A et de B

$$d\mu_A = RT\ dLna \qquad d\mu_B = RT\ dLnb \qquad \text{et en posant} \quad pa = -\log a \qquad (16)$$

(15) devient $dpa + x\ dpb = -0,43\ dN$ (17)

en intégrant cette expression entre 0 et x

$$pa\ (x) = pa\ (0) - \int_0^x xdpb - 0,43 \int_0^x dN \qquad (18)$$

en tenant compte de (10) on trouve alors la 2ème relation de BYE

$$\boxed{pa(x) = pa(0) - \int_0^x xdpb - 0,43 \int_0^x \frac{\partial pb}{\partial \log V}\ dx} \qquad (19)$$

γ) Définition et introduction de la surface potentiométrique

Si pb est mesurable, on peut construire la courbe pb = f(x). Cette courbe est appelée courbe de titrage pour une dilution donnée; car sa position dépend évidemment de la composition initiale du système c'est-à-dire que pour différentes valeurs de V nous aurons différentes courbes de titrages C, C', C", etc... Nous appellerons l'ensemble de ces courbes le pinceau réel voir fig. (22) dans le cas des tungstates.

La quantité $S = \int_0^x pbdx$ (20) a été appelée par

LEFEBVRE (6) surface potentiométrique.

En intégrant (20) par partie on obtient :

$$\int_0^x xdpb = \left[\ xpb\ \right]_0^x - \int_0^x pbdx \qquad (21)$$

et en portant ce résultat dans la 2ème relation de BYE (19) on trouve :

$$pa(x) = pa(0) - xpb + S_o^x - 0{,}43 \int_o^x \frac{\partial\, pb}{\partial \log V}\, dx \qquad (22)$$

La quantité $S_o^x - xpb = S_R$ est appelée surface réduite d'où

$$pa(x) = pa(0) + S_R - 0{,}43 \int_o^x \frac{\partial\, pb}{\partial \log V}\, dx \qquad (23)$$

∂) Formules de Lefèbvre

Si nous dérivons S par rapport à log V

$$S = \int_o^x pb\, dx$$

$$\frac{\partial S}{\partial \log V} = \int_o^x \frac{\partial\, pb}{\partial \log V}\, dx \qquad (24)$$

On porte ce résultat dans la première relation de Byé d'où

(25) $$\boxed{N(x) = N(0) + \frac{\partial S}{\partial \log V}}$$ 1ère Formule de Lefèbvre

On porte aussi ce résultat dans la formule (23)

$$\boxed{pa(x) = pa(0) + S_R - 0{,}43 \frac{\partial S}{\partial \log V}} \qquad (26)$$

Les relations (25) et (26), équivalentes aux relations (11) et (19), permettent si l'on connaît la surface potentiométrique de déterminer les équilibres entre A et B.

ε) Conditions d'applications aux ions complexes

Les formules précédemment établies, sont applicables aux solutions électrolytiques si les lois des gaz parfaits sont valables pour les concentrations. Nous utiliserons donc des solutions de A et de B diluées dans une solution concentrée de sel de fond. Nous avons utilisé NaCl 3M et 0,5M.

b) Application au système des tungstates. Méthode pratique

Il s'agit d'étudier l'équilibre

$$pWO_4^{2-} + qH^+ \rightleftharpoons IPA + r\,H_2O$$

les courbes de la fig. (17) constituent le pinceau réel.

Dans notre cas les formules (25) et (26) deviennent

$$N(x) = N(0) + \frac{\partial S}{\partial \log V}_x \qquad (25a)$$

$$p(WO_4^{2-})_x = p(WO_4^{2-})_0 + S_x - x\,ph_x - 0{,}43\,\frac{\partial S}{\partial \log V}_x \qquad (26a)$$

Le calcul de S(x) ne peut se faire qu'à partir de x = 0,1 car pour $x < 0{,}1$ les valeurs de ph ne sont pas mesurables avec suffisamment de précision; par ailleurs il serait difficile d'extrapoler S vers zéro car cette fonction ne varie pas linéairement avec x.

Mais, si le déplacement de l'acide tungstique se fait par une réaction unique, formation d'un seul ion condensé à partir de WO_4^{2-} il est alors bien évident que la concentration en ions tungstates et que N décroissent linéairement avec x. Il sera donc facile d'extrapoler N et WO_4^{2-}.

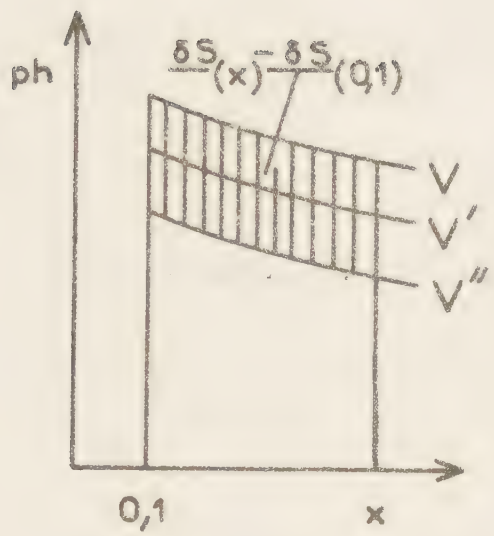


Figure 17

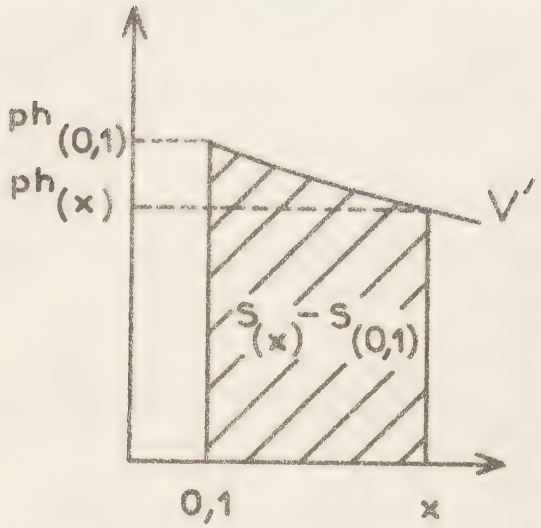


Figure 18

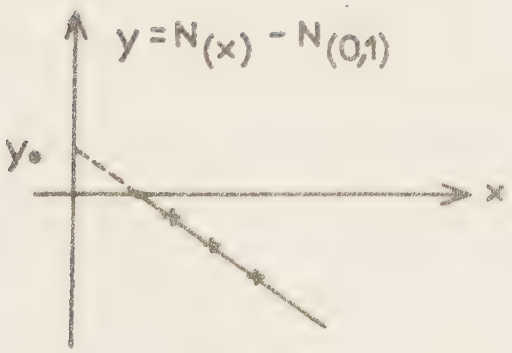


Figure 19

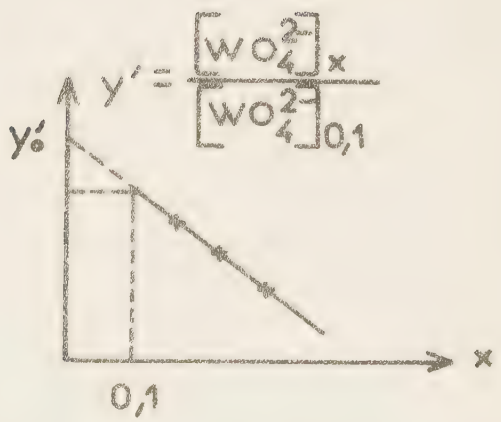


Figure 20

L'expérimentation nous donne directement les valeurs de

$$N(x) - N(0,1) = \left[\frac{\partial S}{\partial \log V}\right]_{0,1}^{x} \qquad (25a)$$

et

$$p(WO_4^{2-})_x - p(WO_4^{2-})_{0,1} = S_{(x)} - S_{(0,1)} - xph_{(x)} + 0,1ph_{0,1} - 0,43\left(\frac{\partial S}{\partial \log V}\right)_x + 0,43\left(\frac{\partial S}{\partial \log V}\right)_{0,1} \qquad (26a)$$

comme le montre les figures (19) et (20).

On peut donc porter la quantité $y = N_{(x)} - N_{(0,1)}$ en fonction de x et vérifier graphiquement que sa décroissance est bien linéaire. L'extrapolation de y pour x = 0 donne

$$y_o = N_{(x=o)} - N_{(0,1)}$$

et, comme on sait que $N_{(x=o)} = 1$, il vient :

$$N_{(0,1)} = 1 - y_o$$

d'où :

$$N_{(x)} = N_{(0,1)} + \left(\frac{\partial S}{\partial \log V}\right)_{0,1}^{x}$$

$$N_{(x)} = 1 - y_o + \left(\frac{\partial S}{\partial \log V}\right)_{0,1}^{x}$$

Pour calculer $p\ (WO_4^{2-})_x$ on procèdera de manière analogue.

Posons :

$$py' = p(WO_4^{2-})_x - p(WO_4^{2-})_{0,1}$$

dont la valeur est fournie par la relation (26a) à partir de la surface potentiométrique. Si la réaction de condensation est unique alors :

$$y' = \frac{(WO_4^{2-})_x}{(WO_4^{2-})_{0,1}}$$

est une fonction linéaire de x et on obtiendra par extrapolation pour x = o (Fig. 20) une valeur y'_o telle que :

$$p\,(WO_4^{2-})_{x=o} = py'_o + p(WO_4^{2-})_{0,1}$$

et

$$(WO_4^{2-})_{x=o} = \frac{1}{V}$$

d'où

$$p\,(WO_4^{2-})_{0,1} = \log V - py'_o$$

et

$$p\,(WO_4^{2-})_x = py' - py'_o + \log V$$

Les valeurs $(S_x - S_{0,1})$ et celles de $\left[\partial S_{(x)} - \partial S_{(0,1)}\right]$ ont été calculées graphiquement par la méthode des trapèzes.

Le terme $\left[\partial S_x - \partial S_{(0,1)}\right]$ relatif à une courbe V' de la fig. (19) ne peut pas être déterminé directement. En effet, la valeur de ce terme, calculée à l'aide des courbes V et V' est relative à une courbe comprise entre V et V' à laquelle nous avons attribué un volume égal à la moyenne géométrique entre V et V'. Il en serait de même pour le calcul de $\left(\partial S_x - \partial S_{0,1}\right)$, à l'aide des courbes V' et V". La valeur

$$\frac{\partial S_x - \partial S_{0,1}}{\partial \log V'}$$

est donc déterminée graphiquement en portant à x constant toutes les valeurs

$$\frac{\partial S_x - \partial S_{0,1}}{\log \sqrt{V\,V'}} \quad , \qquad \frac{\partial S_x - \partial S_{0,1}}{\log \sqrt{V'V''}} \quad \text{etc.....}$$

en fonction de $\frac{1}{2}$ log V V', 1/2 log V'V" etc.... et en interpolant graphiquement la valeur $\frac{\partial S_x - \partial S_{0,1}}{\partial \log V'}$ pour la valeur de logV'.

2) Méthode des réductions successives

Cette méthode consiste à simplifier ("réduire") le réseau réel par enlèvement des ions H^+ et WO_4^{2-} restés libres. Les concentrations en H^+ sont tirées directement des mesures de ph, les concentrations en WO_4^{2-} résultent de l'application de la méthode de calcul précédemment décrite et mise au point par BYE (7) et LEFEBVRE (6). Elle permet aussi de calculer les constantes de stabilité des ions condensés.

Dans le cas présent nous retirerons d'abord du système

1) les ions H^+ libres

2) les ions WO_4^{2-} libres

Nous ne pourrons aller plus loin dans la réduction par suite de la difficulté d'effectuer des mesures aux alentours de x = 1,20.

Les paramètres (x, V, N, etc...) concernant les systèmes réduits seront affectés de l'indice correspondant à l'ordre de la réduction.

3) Méthode "Cores + links"

Cette méthode mise au point par SILLEN (8) est très utilisée par l'école scandinave (Sillén, Ingri, Biedermann) et a fait l'objet de nombreuses publications dont certaines concernent des programmes pour calculatrices électroniques (Letagrop, Letagropvit, etc...). Elle est appelée méthode "core and links" et a à sa base, deux hypothèses :

- il s'agit d'équilibres vrais (*)
- tous les complexes sont dissous dans la solution.

Cette méthode est exposée en détail dans deux publications de SILLEN (8). Nous exposerons uniquement, ci-dessous, les résultats qu'il est nécessaire de connaître pour en comprendre l'application à notre problème.

Soient A et B les réactifs, et soient A et B leurs concentrations analytiques, a et b les concentrations de A et B restant après établissement des équilibres :

$$pA + qB \rightleftharpoons Ap\,Bq \qquad (I)$$

Nous aurons

$$A = a + \sum p\ (ApBq)$$
$$B = b + \sum q\ (ApBq) \qquad (II)$$

et $(ApBq) = K_{pq}\ a^p\ b^q$ (III) avec K_{pq} constante d'équilibre de la réaction.

Si nous appelons S la somme des concentrations des ions complexes

$$S = \sum (ApBq) = \sum K_{pq}\ a^p\ b^q \qquad (IV)$$

(*) Afin de pouvoir appliquer la loi d'action de masse. S'il existe des réactions lentes elles doivent l'être suffisamment pour pouvoir être négligées.

De (II) et (III) on tire la concentration de A engagé dans les complexes :

$$A - a = \sum_p (ApBq) = \sum_p K_{pq}\, a^p b^q = a \left(\frac{\partial S}{\partial a}\right)_b = \left(\frac{\partial S}{\partial \mathrm{Ln}a}\right)_b \qquad (V)$$

de même $B - b = \left(\frac{\partial S}{\partial \mathrm{Ln}b}\right)_a$ (VI)

Sillén appelle Z le nombre moyen de moles de A liées par mole de B ; $Z = \frac{A-a}{B}$ (VII) nous voyons que Z est identique à x_1 de la méthode des réductions successives de Byé.

En général on connaît A et B et on peut mesurer a par exemple. On peut donc tracer $Z = f(\log a)$ pour chaque valeur de B.

Dans les deux articles déjà mentionnés (8) Sillén démontre les propositions suivantes :

1°) Si les courbes $Z = f(\log a)$ sont toutes parallèles en présentant un espacement $\Delta \log a$ proportionnel à $\Delta \log B$, et si de plus b n'est pas négligeable par rapport à B, tous les complexes présents en quantité notable doivent correspondre à la formule générale : $B\,(A_tB)_n$. On obtient la valeur de la constante t grâce à la relation :

$$t = -\frac{\partial \log B}{\partial \log a}$$

2°) Si l'on porte sur un graphe la valeur de

$$y = \frac{A-a}{Bt}$$

en fonction de :

$$u = t \log a + \log B$$

on obtient une courbe dont la forme est caractéristique d'un

certain mécanisme. La comparaison de y = f (u) à une famille de courbes y = f(U) où U ne diffère de u que par une constante, permet d'identifier ce mécanisme si on a, au préalable, tracé les courbes y = f(U) pour différents mécanismes. Les courbes y = f(U) sont données dans l'article de Sillén (8) pour les mécanismes suivants :

(a) pas de complexe soluble, A_tB précipite,

(b) un seul complexe $B(A_tB)_n$ est formé,

(c) une série infinie de complexes successifs est formée, n pouvant prendre toute valeur positive.

L'application de cette méthode d'interprétation à nos résultats présente l'avantage de la rapidité: il suffit en effet de tracer le pinceau P_1 donnant

$$pH = f(x_1)$$

d'où, avec nos notations :

$$t = \frac{dpH}{d\ logV}$$

on a de même, avec nos notations :

$$\begin{cases} y = \dfrac{x_1}{t} \\ u = -t\ pH - \log V \end{cases}$$

ce qui permet, en principe, grâce à la courbe y = f(u), d'identifier le mécanisme.

Cette méthode, assez rapide dans son application, nous paraît cependant moins sûre que la méthode des réductions successives qui ne pose a priori aucune hypothèse relative au mécanisme: aussi utiliserons-nous la méthode des réductions successives pour confirmer les résultats obtenus par la méthode de "core + links".

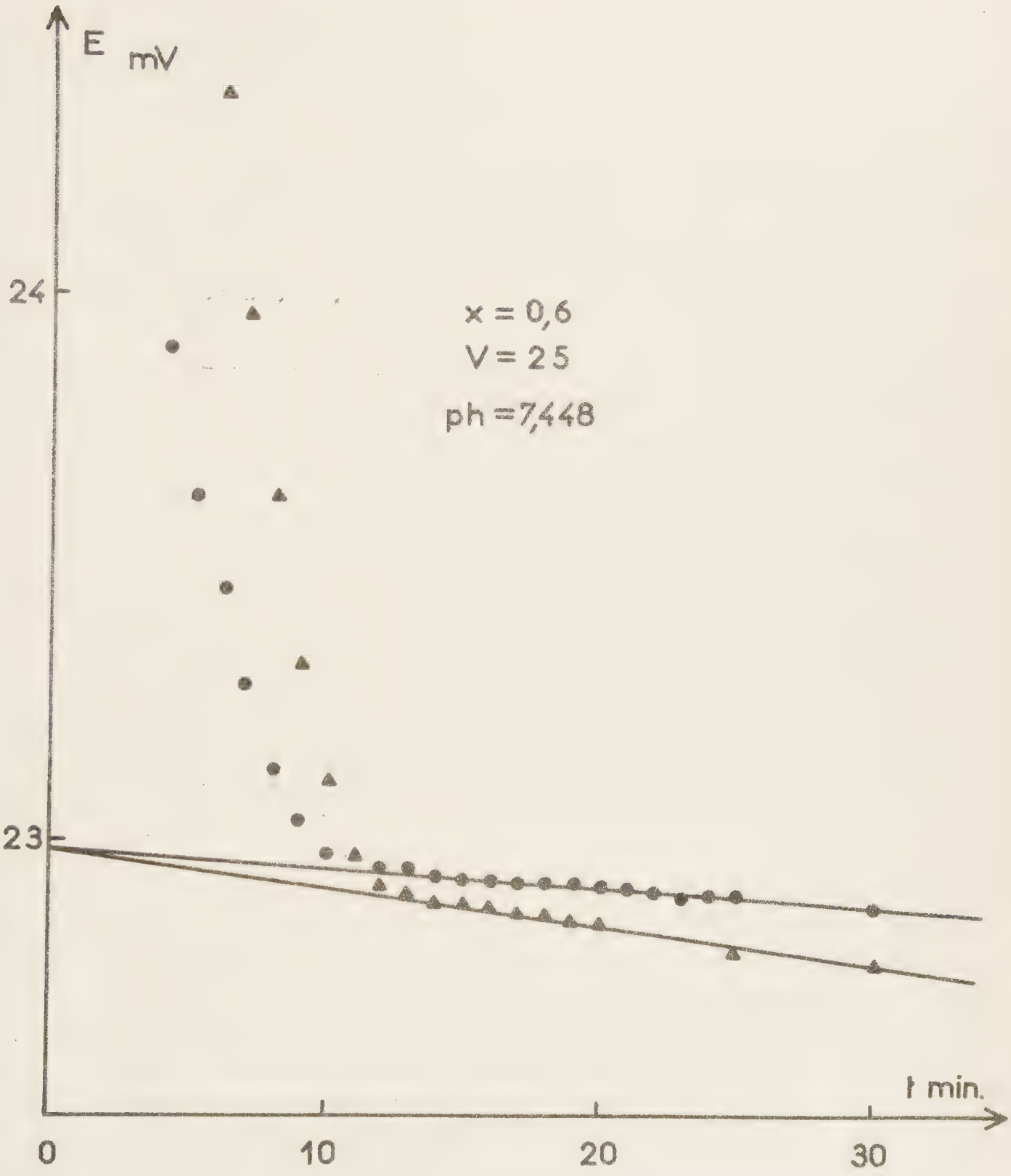


Figure 21

C) Travail expérimental

1) Généralités

Nous avons utilisé la cellule représentée à la fig. (15). Les mesures sont faites sous atmosphère d'azote sans débit de gaz pour éviter que la quinone qui présente une forte tension de vapeur ne soit entraînée par l'azote. Nous utilisons environ 200 mg de quinhydrone pour effectuer une mesure.

La cellule est thermorégulée à (25°C ± 0,1) à l'aide d'un thermostat à circulation; dans cette cellule nous introduisons 25 ml de solution tungstique que nous dégazons, puis 25 ml de solution acide. L'électrode d'or est préalablement flambée; on introduit alors la quinhydrone et on constate que la f.é.m. E de la pile ne se stabilise pas tout de suite. Aussi sommes-nous obligé d'effectuer des mesures "au vol" que nous extrapolons au temps t = 0. Le fait que les mesures de f.é.m. effectuées dans les milieux tungstiques ne sont pas stables immédiatement après la préparation des solutions a été signalé par de nombreux auteurs, entre autres par SZARVAS et KUKRI (59), SASAKI (4) et SCHWARZENBACH, GEIER, LITTLER (60) qui attribuent l'évolution observée pendant les premières minutes à la formation de l'ion $H_5W_4O_{16}^{3-}$.

Nous avons été obligé d'effectuer un grand nombre de mesures et d'extrapoler la valeur de E au temps t = 0, comme cela est indiqué, à titre d'exemple sur la fig. (21). On constate sur cette figure que la f.é.m. de la pile varie rapidement pendant les premières dix minutes (ce que l'on peut attribuer à la formation d'espèces intermédiaires telles que $H_5W_4O_{16}^{3-}$) puis linéairement avec le temps. Cette dérive lente de la f.é.m. est due vraisemblablement à la dégradation de la quinhydrone sous l'effet de traces d'oxygène adsorbées sur la quinhydrone et introduites avec elle dans la solution. Le sens de cette dérive est conforme aux observations faites par SCHWING dans l'étude des molybdates;

enfin, la dégradation lente de la quinhydrone dans les milieux tungstiques est confirmée par la modification de son spectre d'absorption: ce spectre diffère assez nettement de celui qu'elle présente en solution HCl M/100 après environ 30 minutes de contact avec les solutions tungstiques, surtout dans les milieux à pH élevé. La cinétique de cette dégradation, qui est vraisemblablement une réaction hétérogène (formation de produits lourds), est un phénomène peu reproductible, mais l'extrapolation de différentes mesures à t = o (voir fig. 21) conduit toujours à mieux que 0,1 mV près à la même valeur de la f.é.m. E.

L'étude potentiométrique des isopolytungstates avait déjà été essayée par AVESTON (61) dans NaCl 3M mais celui-ci l'avait abandonnée à cause des difficultés expérimentales. Il a choisi d'opérer en milieu LiCl 3M,avec des solutions âgées de 10 jours à 50°C, du fait que la solubilité des espèces tungstiques est beaucoup plus grande qu'en milieu NaCl 3M. En effet dans les solutions les plus concentrées et pour x voisin de 1,10 il nous est arrivé de voir des précipités se former: ces précipités étaient vraisemblablement du WO_3, 2 H_2O qui en général se redissolvait. Les mesures correspondant à des milieux hétérogènes n'ont évidemment pas été retenues. Le paratungstate de sodium a une solubilité moyenne en milieu chlorure de sodium concentré.

Nous étudions l'équilibre de formation des isopolytungstates pour deux forces ioniques différentes. Afin de déterminer le pH nous utilisons la pile suivante :

$$\ominus \quad Hg - Hg_2Cl_2,\ NaCl\ \alpha M\ /\ \text{tampon}\ a(H^+)\ NaCl\ \alpha M\ /\ QH - Au \quad \oplus$$

où α prendra les valeurs 3 et 0,5; la f.é.m. de cette pile est

$$E = e'^{o}_{QH} - 0{,}059\ pH - e'_{calomel}$$

en supposant les potentiels de jonctions négligeables.

La f.é.m. de cette pile peut encore s'écrire :

$$E = Cte + 0{,}059 \log C_{H^+} + 0{,}059 \log f_{H^+}$$

On mesure d'abord sa f.é.m. E^o pour un tampon connu : nous avons utilisé comme SCHWING (5) le tampon HCl 0,01M, NaCl (α - 0,01M) ce qui donne pour E^o l'expression :

$$E^o = Cte + 0{,}059 \log 0{,}01 + 0{,}059 \log f_{H^+}$$

Nous mesurons alors E pour une solution tungstique contenant : NaCl + Na_2WO_4 acidifié par HCl.

Soit : $E = Cte + 0{,}059 \log C_{H^+}$ $0{,}059 \log f_{H^+}$

Comme nous sommes en présence d'un sel de fond nous pouvons admettre que les coefficients d'activité f_{H^+} sont constants, ce qui permet d'écrire :

$$- \log C_{H^+} = ph = \frac{E^o - E}{0{,}059} + 2{,}00$$

E et E^o étant exprimés en volt. Cette relation ne tient pas compte des potentiels de jonctions liquides; nous corrigeons E et E^o pour tenir compte de l'existence des potentiels de jonction en utilisant les courbes de corrections établies par SCHWING (5) et HAERINGER (52). Nous avons interpolé la valeur du potentiel de jonction pour NaCl 0,5M.

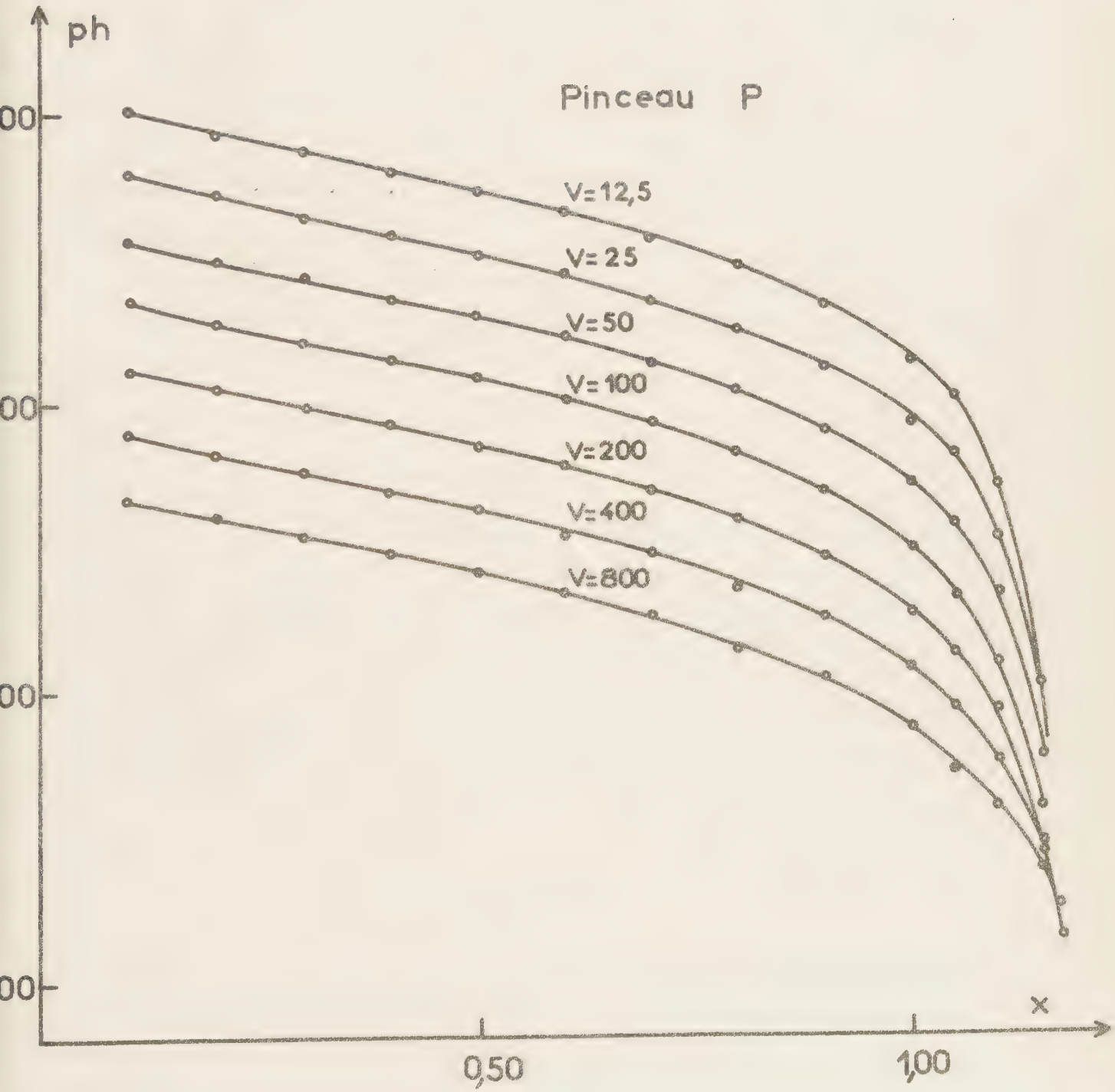


Figure 22

2) Résultats expérimentaux (NaCl 3M) et interprétation

Nous avons mesuré le ph des solutions tungstiques pour des acidités allant de x = 0,1 à 1,15 et pour les dilutions suivantes en tungstate V = 12,5 ; 25 ; 50 ; 100 ; 200 ; 400 et 800. Pour $x > 1,15$, nous n'avons pu mesurer la f.é.m. de la pile qui dérivait, même lorsqu'on utilisait des solutions âgées de plusieurs jours. Ceci n'est pas nouveau, car même à 80°C SASAKI (62) n'a pas réussi à obtenir un équilibre pour $x > 1,15$ dans sa deuxième étude des tungstates. On peut supposer qu'après la formation du paratungstate A il peut se former du paratungstate B, du paratungstate Z, du pseudométatungstate et du métatungstate vrai (voir O. GLEMSER et al. (1)).

a) Pinceau réel

A partir des valeurs de ph groupées dans le tableau VI nous avons construit le pinceau réel P. Le pinceau réel figure sur le graphe (22) il sera, avec le tableau VI, le point de départ de notre interprétation. Ces courbes représentent ph = f(x) avec x rapport du nombre de moles de HCl au nombre de moles de tungstates. Dans le tableau I nous avons fait figurer les valeurs de x_1 entre parenthèses, chaque fois que ces valeurs s'écartaient notablement de la valeur de x.

b) Pinceau réduit P_1

Ce pinceau est représenté à la figure (23). Les abscisses x_1 ont été calculées à l'aide de la formule :

$$x_1 = x - V.10^{-ph}$$

et leurs valeurs figurent dans le tableau VI. On constate sur la figure (23) que les courbes se resserrent au voisinage de

ph = f(x)

x \ V	12,5	25	50	100	200	400	800
0,10	ph 8,023 x_1	7,800	7,570	7,363	7,120	6,904	6,678
0,20	ph 7,940 x_1	7,726	7,498	7,282	7,057	6,831	6,614
0,30	ph 7,875 x_1	7,650	7,446	7,218	6,987	6,775	6,549
0,40	ph 7,811 x_1	7,593	7,370	7,161	6,926	6,699	6,495
0,50	ph 7,744 x_1	7,520	7,308	7,089	6,847	6,636	6,416 (0,498)
0,60	ph 7,672 x_1	7,448	7,236	7,049	6,786	6,552	6,348 (0,597)
0,70	ph 7,582 x_1	7,364	7,154	6,936	6,697	6,480	6,207 (0,696)
0,80	ph 7,486 x_1	7,263	7,053	6,832	6,591	6,361	6,152 (0,794)
0,90	ph 7,351 x_1	7,130	6,910	6,700	6,47	6,26 (0,899)	6,55 (0,893)
1,00	ph 7,158 x_1	6,943	6,733	6,512	6,282 (0,999)	6,082 (0,997)	5,875 (0,989)
1,05	ph 7,025 x_1	6,832	6,586	6,342	6,185 (1,0499)	5,950 (1,044)	5,727 (1,035)
1,10	ph 6,733 x_1	6,543	6,348	6,100 (1,0992)	5,935 (1,0977)	5,755 (1,093)	5,602 (1,080)
1,15	ph 5,985 x_1	6,032 (1,1498)	5,775 (1,1492)	5,492 (1,1468)	5,441 (1,1428)	5,464 (1,136)	5,388 (1,117)
1,175	ph x_1					5,226 (1,151)	5,258 (1,131)

TABLEAU VI

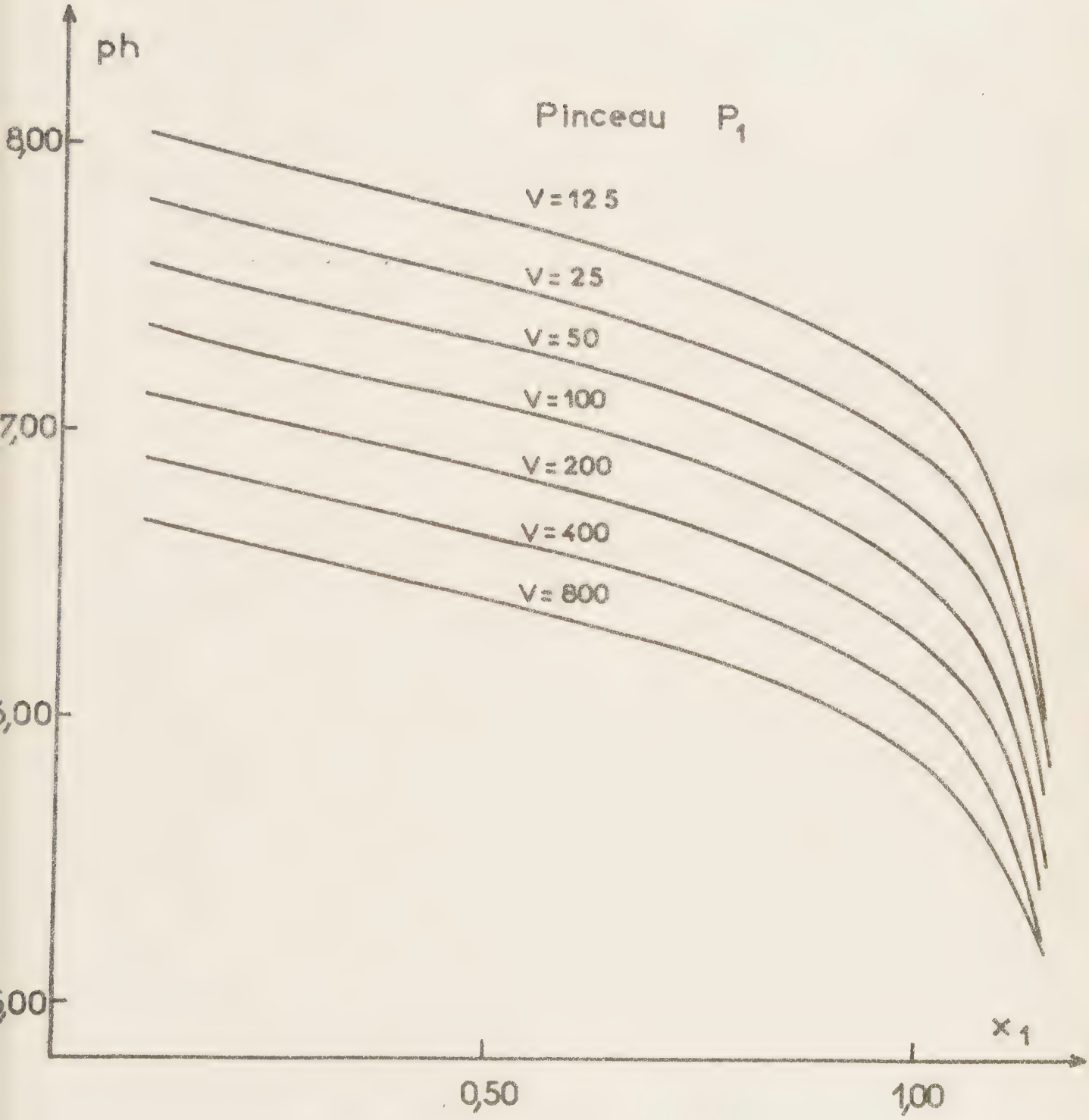

ph
Pinceau P_1
8,00
7,00
V = 12 5
V = 25
V = 50
V = 100
V = 200
V = 400
V = 800
x_1
0,50
1,00

Figure 23

$x_1 = 1,15$. On peut en déduire que dans cette région les isopolyanions formés présentent des degrés de condensation très voisins ou même identiques.

L'application de la méthode de Sillen au pinceau P_1 nous permettra d'obtenir rapidement un certain nombre de renseignements concernant le système étudié. Nous confirmerons cependant ces résultats par la méthode de la surface potentiométrique et des réductions successives.

α) Méthode de Sillen appliquée au pinceau P_1

L'examen du pinceau P_1 montre que pour $x_1 \leqslant 1,0$ les courbes $ph = f(x_1)$ sont régulièrement espacées, $\Delta \log V$ variant de 0,301 lorsqu'on passe d'une dilution à la suivante. Les valeurs correspondantes de Δph sont rassemblées au tableau (VII). La valeur quasi-constante de Δph nous permet de dire, d'après l'étude théorique de Sillén (8) que les complexes formés sont du type :

$$B\,(A_tB)_n$$

La valeur de t est donnée par la relation :

$$t = -\left(\frac{\partial \log V}{\partial ph}\right)_{x_1} = -\left(\frac{\Delta \log V}{\Delta ph}\right)_{x_1}$$

Nous avons trouvé d'après le tableau précédent :

12,5	$\leqslant$	V	$\leqslant$ 25	$\bar{t} = 1,37$
25	$\leqslant$	V	$\leqslant$ 50	$\bar{t} = 1,39$
50	$\leqslant$	V	$\leqslant$ 100	$\bar{t} = 1,39$
100	$\leqslant$	V	$\leqslant$ 200	$\bar{t} = 1,29$
200	$\leqslant$	V	$\leqslant$ 400	$\bar{t} = 1,37$
400	$\leqslant$	V	$\leqslant$ 800	$\bar{t} = 1,41$

∂_{ph} (NaCl 3M)

x_1	$12,5 \leqslant V \leqslant 25$	$25 \leqslant V \leqslant 50$	$50 \leqslant V \leqslant 100$	$100 \leqslant V \leqslant 200$	$200 \leqslant V \leqslant 400$	$400 \leqslant V \leqslant 800$
0,1	0,223	0,230	0,207	0,243	0,216	0,226
0,2	0,214	0,228	0,216	0,225	0,226	0,217
0,3	0,225	0,204	0,228	0,231	0,222	0,216
0,4	0,218	0,223	0,209	0,235	0,227	0,214
0,5	0,224	0,212	0,219	0,242	0,211	0,220
0,6	0,224	0,212	0,217	0,233	0,234	0,204
0,7	0,218	0,210	0,218	0,239	0,217	0,213
0,8	0,223	0,210	0,215	0,240	0,237	0,209
0,9	0,221	0,220	0,212	0,229	0,214	0,209
1,00	0,215	0,210	0,221	0,230	0,200	0,207

TABLEAU VII

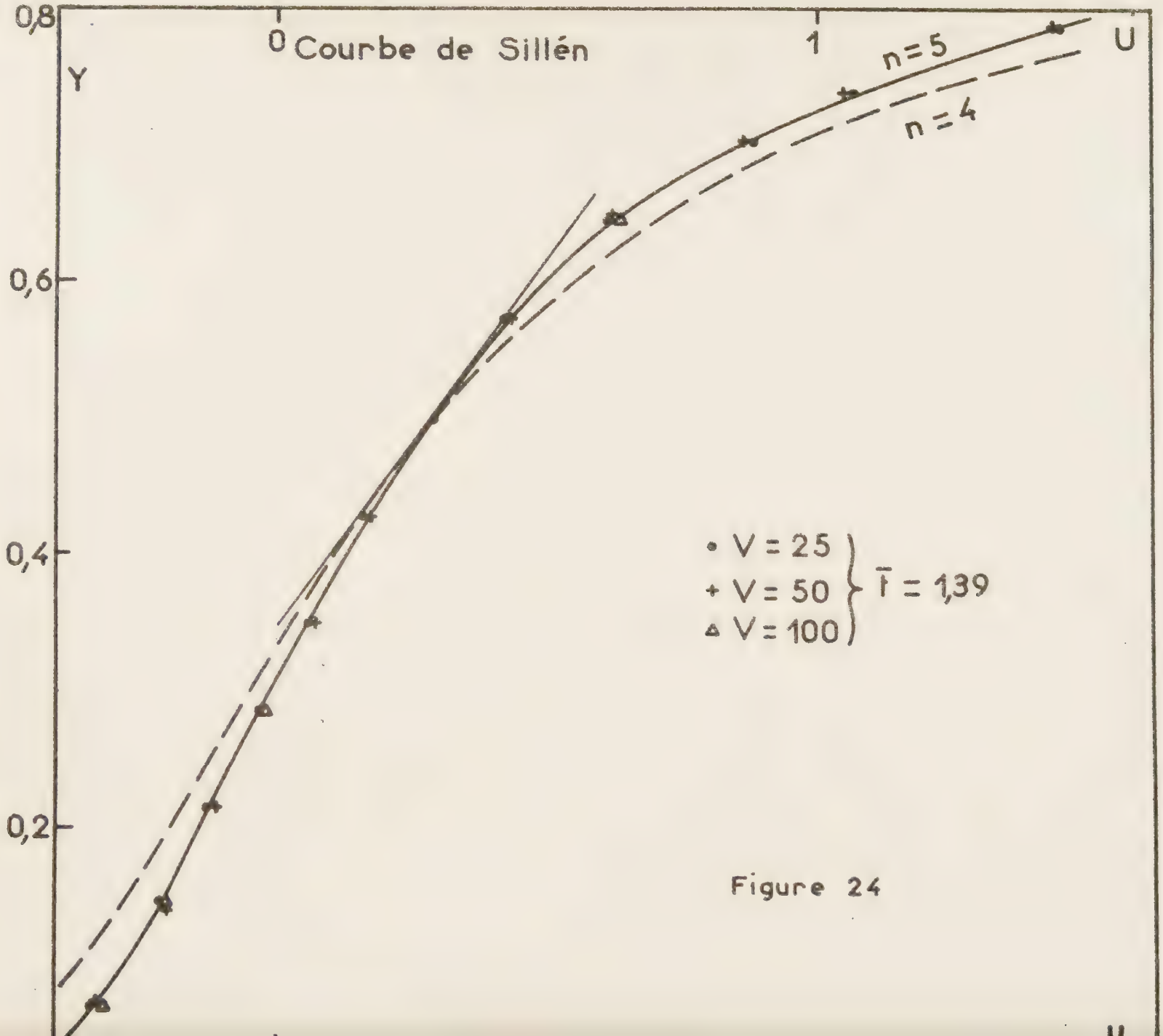


Figure 24

En adoptant la moyenne algébrique de t soit t = 1,37, les complexes formés doivent donc répondre à la formule :

$$WO_4^{2-} \quad (H^+_{1,37} \quad WO_4^{2-})_n$$

Pour calculer n on construira la fonction y = f(u), soit avec les notations de Sillén :

$$y = \frac{A-a}{Bt} \qquad u = t \log a + \log B$$

ou avec nos propres notations

$$y = \frac{x_1}{t} \qquad u = - tph - \log V$$

Supposons d'abord qu'un seul complexe condensé se forme pour $x_1 \leqslant 1,0$ et comparons (fig. 24) la fonction y = f(x) représentée par une série de points à l'abaque de Sillén établie avec cette hypothèse. On constate (fig. 24) que nos points expérimentaux pour V = 25, V = 50, V = 100 et t = 1,39 (voir tableau page 77) sont bien alignés sur la courbe théorique correspondant à n = 5.

On peut donc admettre que, par acidification d'une solution de Na_2WO_4 dans NaCl 3M, il se forme un seul complexe condensé répondant à la formule :

$$WO_4^{2-} \quad (H^+_{1,37} \quad WO_4^{2-})_5$$

soit $$W_6H_{6,85}O_{24}^{5,15-}$$

ou, en arrondissant les coefficients numériques aux valeurs entières les plus proches :

$$W_6 \; H_7 \; O_{24}^{5-}$$

En retranchant de cette formule le nombre maximum possible de molécules d'eau, comme on le fait habituellement, la formule du premier complexe stable pour $0 < x_1 < 1,0$ s'écrit :

$$W_6O_{21}^{6-}$$

C'est l'ion paratungstate A de SOUCHAY.

D'après l'étude théorique de Sillén (8) la tangente à la courbe $y = f(u)$ pour $y = \frac{1}{2}$ doit avoir pour valeur :

$$\left(\frac{dy}{dx}\right)_{y=\frac{1}{2}} = \frac{(n-1)\ln 10}{2(n+3)}$$

Pour $n = 5$ on trouve :

$$\left(\frac{dy}{dx}\right)_{y=\frac{1}{2}} = 0,575$$

alors que la valeur expérimentale (voir fig. 24) est 0,565. L'abscisse $u_{\frac{1}{2}}$ correspondant au point d'ordonnée $y_{\frac{1}{2}}$ permet de calculer la valeur de la constante de formation de l'ion paramolybdate A; si k^n représente cette constante de stabilité, on a, d'après Sillén :

$$\log k = \log 2 + \log n - (1+n^{-1}) \log (n-1) - u_{\frac{1}{2}}$$

soit :

$$\log k = \log 2 + \log 5 - (1+\tfrac{1}{5}) \log (5-1) - (-11,715) = 11,993$$

et

$$\log k^n = 59,97$$

β) Méthode de la surface potentiométrique appliquée au pinceau P_1

La méthode de la surface potentiométrique nous permet, sans introduire d'autre hypothèse que celle concernant l'unicité de l'équilibre, de calculer la concentration des ions $WO_4^{=}$ restés libres pour toute valeur de x_1 (formule 26a).

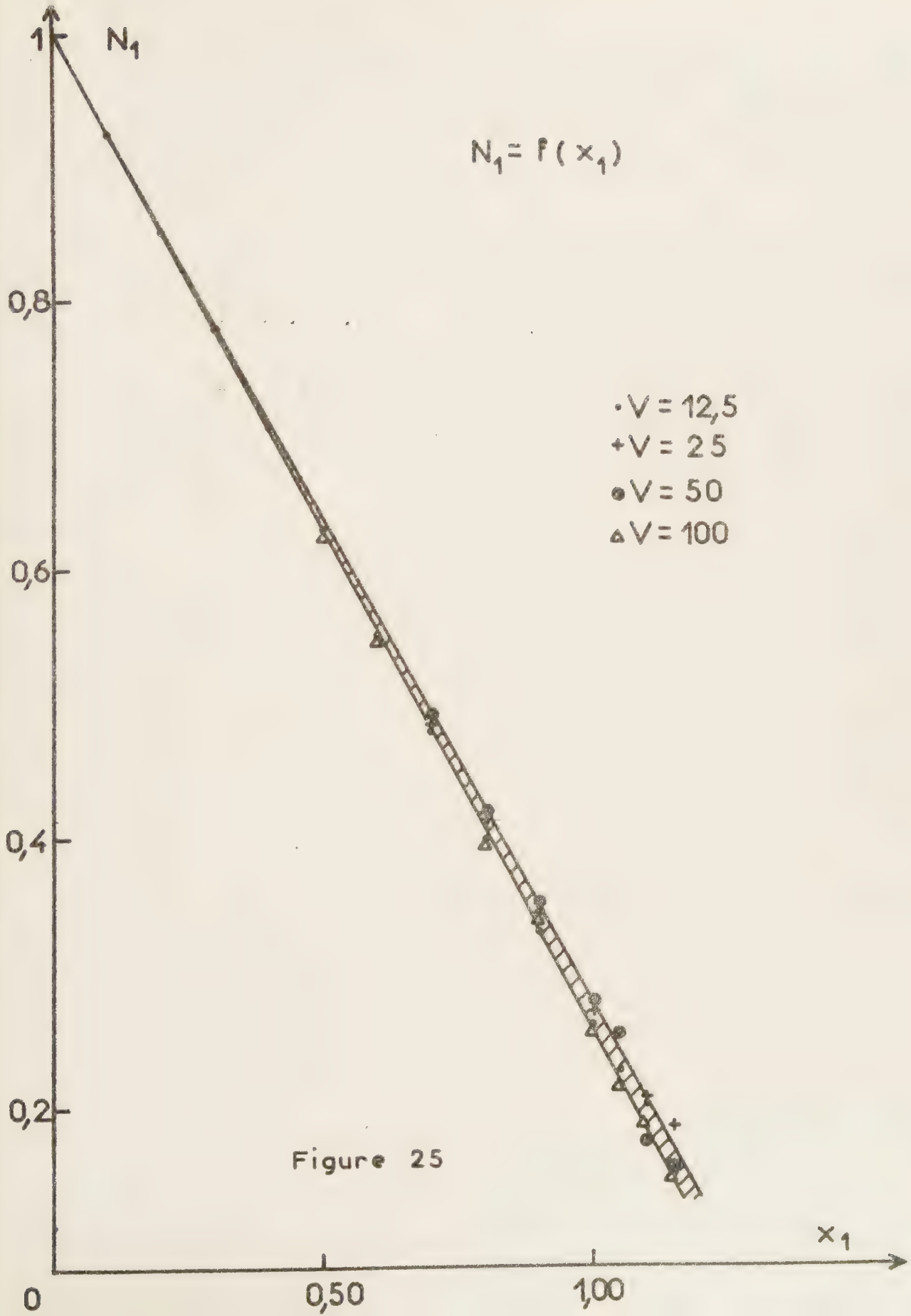


Figure 25

Nous avons également calculé le nombre de particules tungstiques présentes dans le volume V d'après les équations précédemment définies. Les valeurs de x_1 et de ph_1 nécessaires à ces calculs ont été déterminées sur le pinceau P_1 construit à grande échelle.

Les résultats de ces calculs ont été regroupés, pour la concentration 3M en NaCl dans les tableaux VIII à XIV inclus.

Sur la figure (25) nous avons représenté les courbes $N_1 = f(x_1)$: ces courbes, pratiquement toutes confondues, permettent de calculer le degré de condensation moyen $\nu_1 = \frac{1}{N1}$ des anions tungstiques. Seule la valeur de N_1 a été portée dans les tableaux VIII à XIV.

Sur la figure (26), nous avons représenté $V\ (WO_4^{2-}) = f(x_1)$ nous voyons que cette droite coupe l'axe des x_1 pour la valeur $x_1 = 1,16$. Le premier anion formé a donc une acidité qui est celle de l'ion paratungstate A soit $HW_6O_{21}^{5-}$

$$6\ WO_4^{2-} + 7\ H^+ \rightleftharpoons HW_6O_{21}^{5-} + 3\ H_2O$$

en effet on a :

$$x_1 = \frac{7}{6} = 1,167$$

Nous remarquons que les points $V\ (WO_4^{2-}) = f(x_1)$ sont remarquablement alignés et presque confondus pour V allant de 12,5 à 100. Nous remarquons que pour V = 800 les points sont très légèrement au-dessus de la droite pour les $x_1 > 0,8$, cela veut dire que la réaction de formation du paratungstate est moins totale que dans les milieux concentrés.

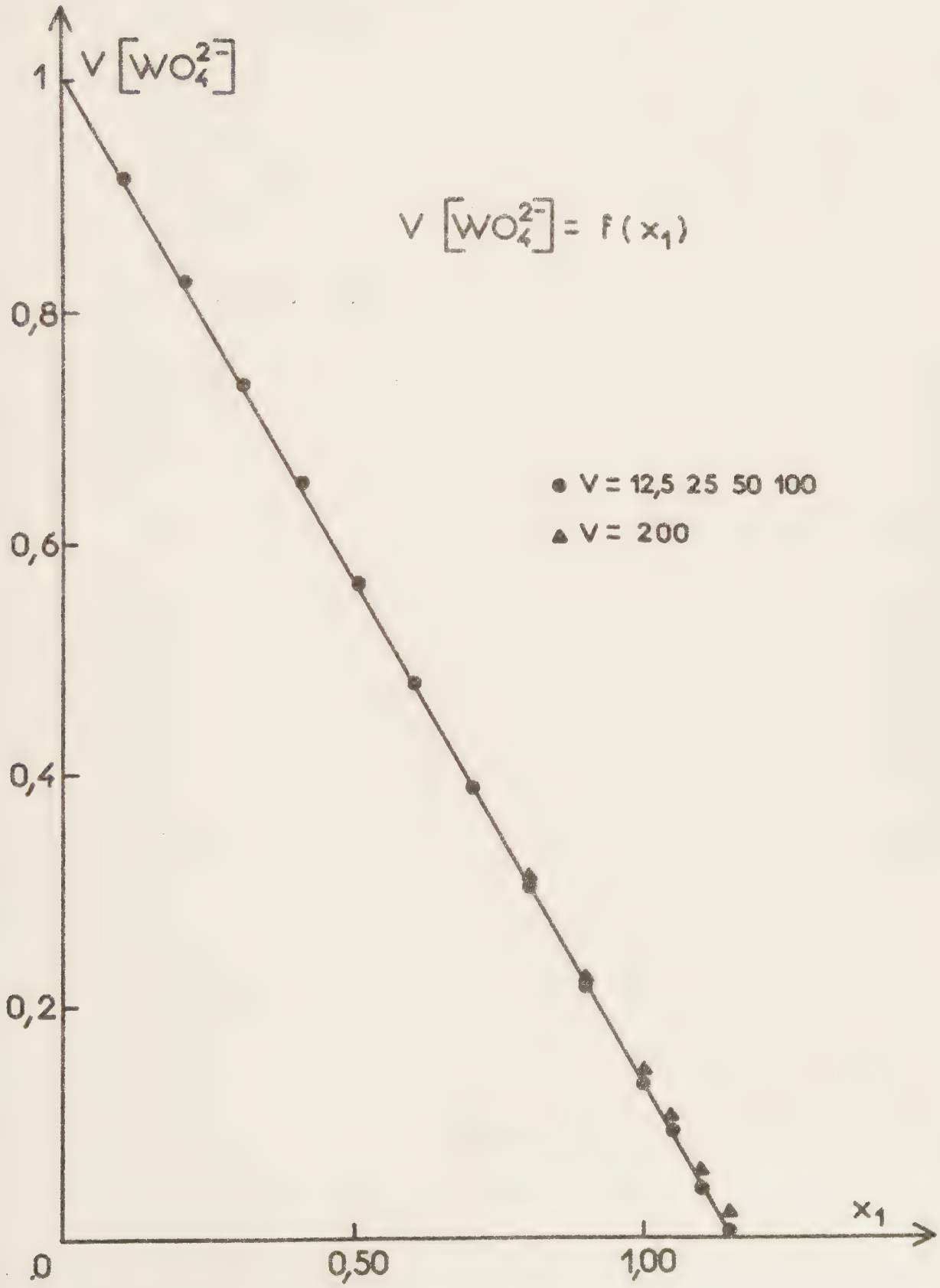


Figure 26

NaCl 3M V = 12,5

x_1	ph_1	$p(WO_4^{=})$	N_1	V_2	x_2	$\overline{p}$	$\overline{n}$
0,1	8,02	1,135	0,924	9,8	1,18	11,63	5,40
0,2	7,94	1,179	0,853	7,0	1,16	8,95	4,79
0,3	7,87	1,227	0,779	6,3	1,16	7,92	4,79
0,4	7,81	1,282	0,705	6,7	1,15	7,83	4,70
0,5	7,74	1,344	0,631	6,7	1,15	7,6	4,65
0,6	7,67	1,416	0,556	6,8	1,15	7,9	4,65
0,7	7,58	1,508	0,480	6,7	1,14	7,6	4,48
0,8	7,49	1,614	0,398	7,4	1,15	8,5	4,59
0,9	7,35	1,760	0,330	6,9	1,15	8,0	4,60
1,00	7,16	1,974	0,258	6,9	1,15	8,0	4,67
1,05	7,02	2,124	0,226	6,9	1,16		
1,10	6,73	2,453	0,202	6,0	1,15		
1,15	5,97	3,305	0,208	4,9	1,16		

TABLEAU VIII

NaCl 3M V = 25

x_1	ph_1	$p(WO_4^{=})$	N_1	V_2	x_2	$\bar{p}$	$\bar{n}$
0,1	7,80	1,436	0,925	9,7	1,18	11,60	5,45
0,2	7,73	1,480	0,850	8,0	1,17	7,4	4,94
0,3	7,65	1,530	0,777	6,5	1,14	7,6	4,43
0,4	7,59	1,582	0,705	6,9	1,16	8,0	4,83
0,5	7,52	1,646	0,632	6,4	1,15	7,4	4,56
0,6	7,45	1,717	0,559	6,5	1,15	7,5	4,65
0,7	7,36	1,803	0,488	6,3	1,15	7,3	4,65
0,8	7,26	1,910	0,417	6,4	1,16	7,3	4,73
0,9	7,13	2,023	0,344	7,1	1,18	8,5	5,37
1,00	6,94	2,263	0,272	6,4	1,16	7,4	4,78
1,05	6,83	2,392	0,237	6,6	1,17		
1,10	6,54	2,718	0,202	6,2	1,15		
1,15	6,03	3,306	0,174	6,1	1,15		

TABLEAU IX

NaCl 3M V = 50

x_1	ph_1	$p(WO_4^{=})$	N_1	V_2	x_2	$\bar{p}$	$\bar{n}$
0,1	7,57	1,737	0,923	9,9	1,18	11,8	5,41
0,2	7,50	1,783	0,851	6,7	1,14	7,7	4,34
0,3	7,45	1,825	0,777	8,7	1,19	7,7	5,76
0,4	7,37	1,883	0,705	6,8	1,16	8,0	4,82
0,5	7,31	1,942	0,634	6,9	1,17	8,0	5,02
0,6	7,24	2,012	0,563	6,7	1,17	7,8	5,02
0,7	7,15	2,096	0,492	6,5	1,17	7,7	5,03
0,8	7,05	2,203	0,419	6,5	1,15	7,9	4,95
0,9	6,91	2,357	0,347	6,1	1,15	7,1	4,69
1,00	6,73	2,556	0,276	6,3	1,16	7,3	4,87
1,05	6,59	2,723	0,238	6,3	1,16		
1,10	6,35	2,996	0,197	6,5	1,16		
1,15	5,76	3,674	0,155	6,8	1,15		

TABLEAU X

NaCl 3M V = 100

x_1	ph_1	$p(WO_4^{=})$	N_1	V_2	x_2	$\bar{p}$	$\bar{n}$
0,1	7,36	2,038	0,925	9,7	1,18		5,35
0,2	7,28	2,083	0,850	7,4	1,15	8,5	4,65
0,3	7,22	2,131	0,775	7,2	1,15	8,3	4,59
0,4	7,16	2,184	0,700	7,6	1,16	8,8	4,80
0,5	7,09	2,249	0,624	7,1	1,14	8,1	4,49
0,6	7,02	2,320	0,549	7,3	1,15	8,4	4,61
0,7	6,94	2,406	0,475	7,3	1,15	8,4	4,64
0,8	6,84	2,512	0,398	7,6	1,16	8,8	4,73
0,9	6,70	2,665	0,320	7,5	1,15	8,7	4,47
1,00	6,51	2,872	0,260	7,5	1,16	8,6	4,72
1,05	6,34	3,060	0,219	6,9	1,15		
1,10	6,10	3,338	0,177	7,3	1,15		
1,15	5,46	4,065	0,148	7,1	1,16		

TABLEAU XI

NaCl 3M V = 200

x_1	ph_1	$p(WO_4^{=})$	N_1	V_2	x_2	$\overline{p}$	$\overline{n}$
0,1	7,12	2,339	0,925	9,7	1,18		5,41
0,2	7,06	2,382	0,848	9,4	1,18	10,0	5,33
0,3	6,99	2,432	0,774	7,7	1,16	8,9	4,65
0,4	6,93	2,486	0,697	6,8	1,15	8,9	4,20
0,5	6,85	2,555	0,622	6,9	1,13	7,8	4,59
0,6	6,79	2,622	0,545	7,8	1,15	8,9	4,45
0,7	6,70	2,712	0,469	7,5	1,14	8,6	4,55
0,8	6,60	2,819	0,394	7,7	1,15	8,8	4,60
0,9	6,47	2,964	0,314	7,1	1,15	9,3	4,73
1,00	6,28	3,171	0,245	7,8	1,16	9,0	4,73
1,05	6,13	3,337	0,210	7,7	1,16		
1,10	5,93	3,572	0,176	7,7	1,16		
1,15	5,41	4,163	0,151	7,2	1,17		

TABLEAU XII

NaCl 3M V = 400

x_1	ph_1	$p(WO_4^{=})$	N_1	V_2	x_2	$\overline{p}$	$\overline{n}$
0,1	6,90	2,640	0,923	9,5	1,18		5,40
0,2	6,83	2,683	0,851	8,0	1,17	9,3	5,14
0,3	6,76	2,731	0,778	7,2	1,16	8,4	4,95
0,4	6,70	2,786	0,705	6,8	1,16	7,9	4,77
0,5	6,64	2,846	0,633	6,9	1,16	7,9	4,93
0,6	6,55	2,923	0,561	6,2	1,15	7,2	4,54
0,7	6,48	3,002	0,487	6,7	1,16	7,8	4,89
0,8	6,36	3,123	0,414	6,2	1,14	7,0	4,48
0,9	6,25	3,245	0,341	6,6	1,16	7,9	4,96
1,00	6,08	3,442	0,270	6,8	1,17	7,9	5,06
1,05	5,93	3,611	0,236	6,5	1,16		
1,10	5,71	3,857	0,202	6,4	1,16		
1,15	5,23	4,141	0,178	6,5	1,18		

TABLEAU XIII

NaCl 3M V = 800

x_1	ph_1	$p(WO_4^{=})$	N_1	V_2	x_2	$\bar{p}$	$\bar{n}$
0,1	6,68	2,941	0,924	9,6	1,18		5,41
0,2	6,61	2,983	0,851	8,9	1,19	9,0	5,71
0,3	6,55	3,030	0,780	7,6	1,18	8,1	5,45
0,4	6,48	3,082	0,710	6,9	1,18	7,5	5,40
0,5	6,41	3,145	0,640	6,4	1,17	7,4	5,12
0,6	6,34	3,213	0,571	6,3	1,18	7,3	5,24
0,7	6,26	3,296	0,500	6,2	1,17	6,6	5,22
0,8	6,15	3,412	0,431	5,7	1,16	7,3	4,80
0,9	6,04	3,535	0,362	6,2	1,18	7,2	5,47
1,00	5,86	3,738	0,289	6,0	1,17	7,0	5,12
1,05	5,74	3,877	0,255	6,0	1,17		
1,10	5,51	4,137	0,223	5,7	1,17		
1,15	5,20	4,586	0,201	5,4	1,16		

TABLEAU XIV

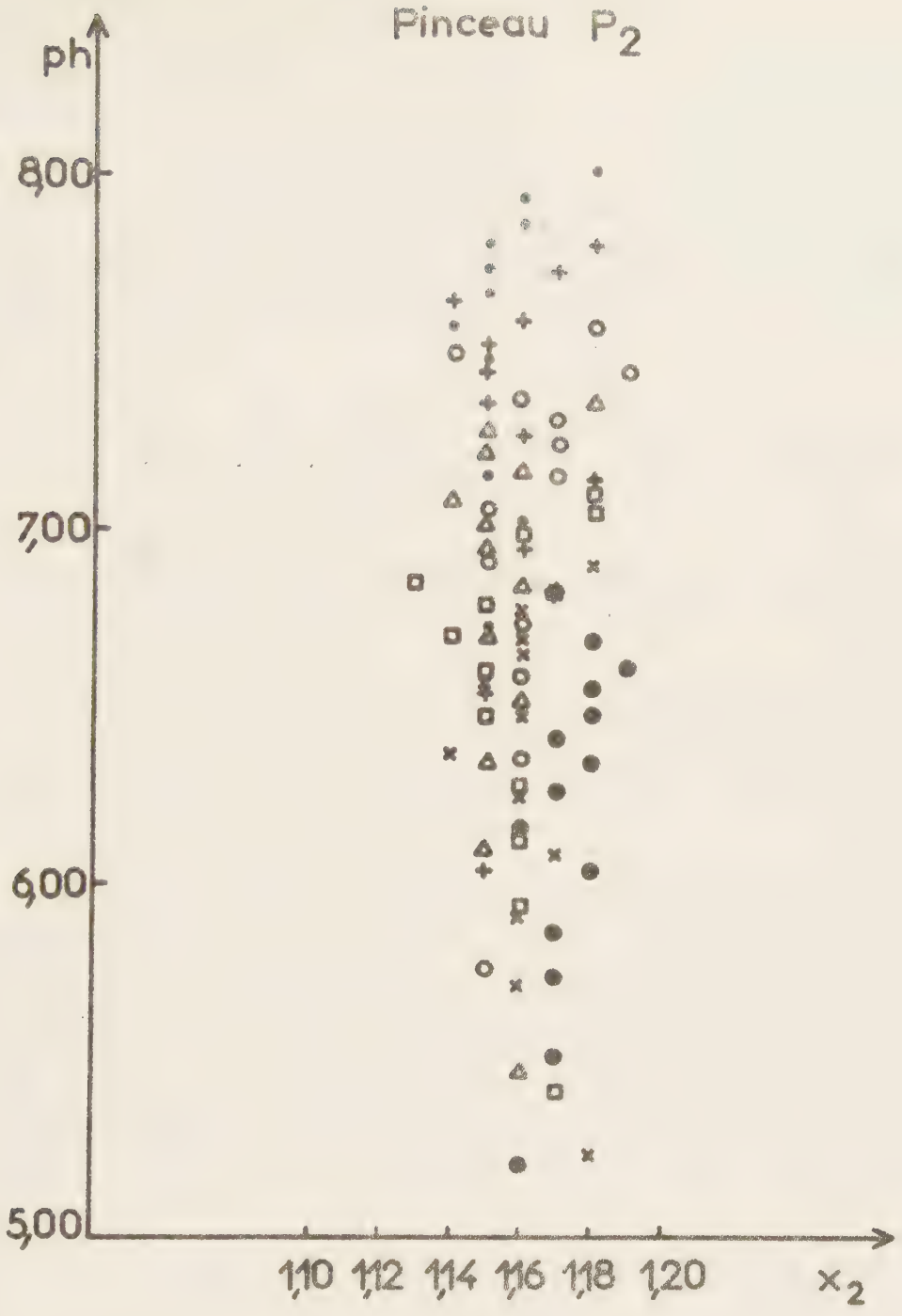

Pinceau P_2
ph
8,00
7,00
6,00
5,00
1,10
1,12
1,14
1,16
1,18
1,20
x_2
•V = 12,5
+V = 25
○V = 50
△V = 100
□V = 200
×V = 400
●V = 800

Figure 27

c) Pinceau réduit P_2

L'enlèvement des ions WO_4^{2-} peut se faire maintenant sans difficulté: ceci va nous conduire à de nouvelles valeurs du volume V et de x, nous avons en effet :

$$V_2 = \frac{V}{1 - V(WO_4^{2-})} \quad \text{et} \quad x_2 = \frac{x_1}{1 - V(WO_4^{2-})}$$

L'ensemble des résultats de ces calculs a été consigné dans les tableaux VIII à XIV.

Cette fois le ph relatif aux couples (x_2, V_2) ne se trouve plus sur des courbes à volume constant; aussi avons-nous recalculé les courbes ph = $f(x_2)$ à V_2 constant.

Sur la fig. (27) nous n'avons pas tracé les courbes représentatives du pinceau P_2, en effet elles sont très enchevêtrées. Nous avons préféré représenter les points, résultats des calculs, donnant x_2 en fonction de ph. Nous constatons que tous les x_2 sont compris entre $1,14 \leqslant x_2 \leqslant 1,18$. La moyenne algébrique des abscisses de ces points nous donne $\overline{x_2} = 1,16_2$, donc très proche du résultat à attendre pour l'acidité de l'ion paratungstate A.

La fig. (28) donne la courbe ph = $f(x_2)$ pour V = 50.

Nous avons aussi calculé le degré de condensation moyen des isopolyanions soit

$$\nu_2 = \frac{1 - V(WO_4^{2-})}{N_1 - V(WO_4^{2-})}$$

Les tableaux VIII à XIV indiquent que ce degré de condensation moyen est compris entre 6 et 7.

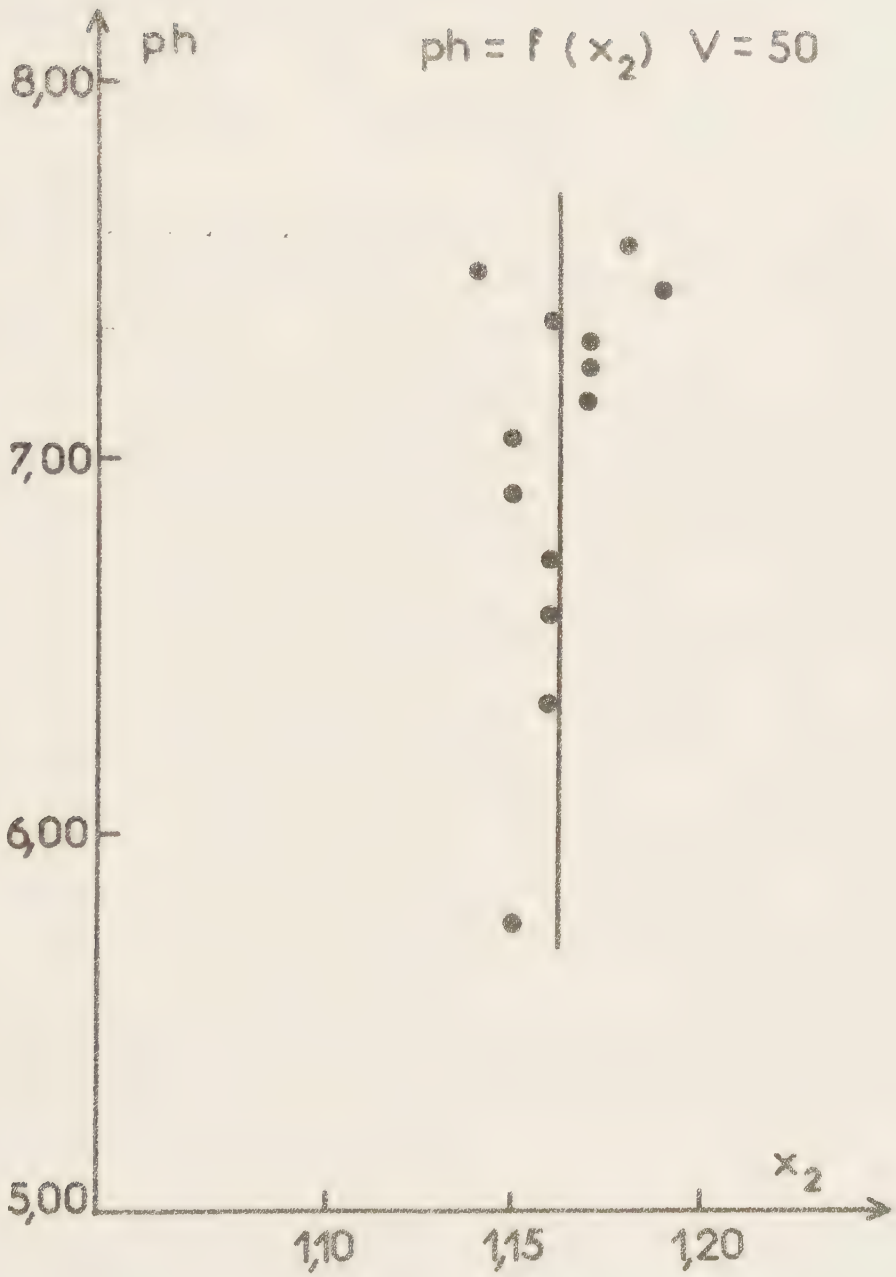


Figure 28

Ces valeurs de x_2 et de V_2 nous conduisent à écrire l'équilibre de formation du premier isopolyanion tungstique produit par acidification progressive d'une solution de tungstate de sodium, en milieu NaCl 3M :

$$6\ WO_4^{2-} + 7\ H^+ \rightleftharpoons H\ W_6O_{21}^{5-} + 3\ H_2O$$

dont le degré de condensation $V_2 = 6$ et l'acidité $x_2 = 1,167$. Ce résultat est en accord avec celui que donne la méthode de Sillén. -

Enfin, nous avons encore porté dans les tableaux VIII à XIV le nombre de protons p et le nombre de ligands n engagés dans la formation d'un isopolyanion. On a, de toute évidence :

$$p = \frac{x_1}{N_1 - V(WO_4^{2-})}$$

et d'après l'article de Sillén (8) :

$$n = \frac{\frac{x_1}{t}}{1 - \frac{x_1}{t} - V(WO_4^{2-})}$$

On constate que la valeur de p est comprise entre 7 et 8 et que n est toujours très voisin de 5 : ces valeurs sont caractéristiques de l'ion paratungstate A.

Les deux méthodes d'interprétation que nous avons utilisées conduisent donc au même résultat: l'acidification progressive d'une solution de tungstate de sodium, en milieu NaCl 3M, conduit à la formation unique et pratiquement totale de l'ion $HW_6O_{21}^{5-}$.

d) Calcul de la constante de stabilité de l'ion paratungstique en milieu NaCl 3M

Nous pouvons écrire

$$K_6' = \frac{\left[HW_6O_{21}^{5-}\right]}{\left[WO_4^{2-}\right]^6\left[H^+\right]^7}$$

Par commodité on a exprimé la concentration des ions tungstiques en atome-gramme de tungstène par litre. L'expression de la concentration de l'ion paratungstique $HW_6O_{21}^{5-}$ en ion-gramme par litre conduirait à une valeur six fois plus faible de la constante de stabilité, nous appellerons K_6 cette valeur qui est conforme à la définition généralement utilisée des constantes de stabilité.

On a $\log K_6' = \log\left[HW_6O_{21}^{5-}\right] + 6p\left[WO_4^{2-}\right] + 7\ ph$

les valeurs de $p\left[WO_4^{=}\right]$ et de ph sont tirées des tableaux VIII à XIV. Nous utilisons la partie du réseau où $x_1 \leqslant 0,8$, le réseau réel est alors ici confondu avec le réseau une fois réduit.

La concentration de $\left[HW_6O_{21}^{5-}\right] = \frac{1}{V} - WO_4^{2-}$ est calculée en admettant qu'il ne se forme aucun autre ion à côté du paratungstate. Cette condition est vraisemblablement respectée si x reste inférieur à 0,8 et si la dilution n'est pas trop grande. Par ailleurs, si les dilutions sont très faibles les facteurs d'activité pourraient ne plus être constants malgré la présence du sel de fond. Le tableau suivant donne donc le logarithme de la constante de stabilité K_6' en utilisant des valeurs de $x_1 < 0,8$ et des dilutions moyennes.

pour V = 25	$x_1 = 0,4$	$\log K_6' = 60,78$	
	$x_1 = 0,6$	$\log K_6' = 60,76$	moyenne 60,76
	$x_1 = 0,8$	$\log K_6' = 60,74$	

pour V = 50	$x_1 = 0,4$	$\log K_6' = 60,73$	
	$x_1 = 0,6$	$\log K_6' = 60,74$	moyenne 60,73
	$x_1 = 0,8$	$\log K_6' = 60,73$	
pour V =100	$x_1 = 0,4$	$\log K_6' = 60,77$	
	$x_1 = 0,6$	$\log K_6' = 60,78$	moyenne 60,77
	$x_1 = 0,8$	$\log K_6' = 60,77$	

Nous ne faisons pas figurer les autres résultats mais nous trouvons des valeurs très voisines comme le montrent les moyennes obtenues pour $\log K_6'$ aux autres dilutions :

pour V = 12,5	$\log K_6' = 60,82$
pour V = 200	$\log K_6' = 60,65$
pour V = 400	$\log K_6' = 60,53$
pour V = 800	$\log K_6' = 60,51$

Les meilleures valeurs de $\log K_6'$ sont **très vraisemblablement** celles données pour les dilutions intermédiaires V = 25, 50 et 100 : nous y constatons d'ailleurs une dispersion moindre. Nous admettrons que la valeur la plus probable de $\log K_6'$ est la moyenne arithmétique des neuf résultats donnés précédemment soit

$$\log K_6' = 60,76 \pm 0,03$$

nous en déduisons immédiatement

$$\log K_6 = 59,98 \pm 0,03$$

en très bon accord avec la valeur 59,97 calculée par la méthode d'interprétation de Sillén.

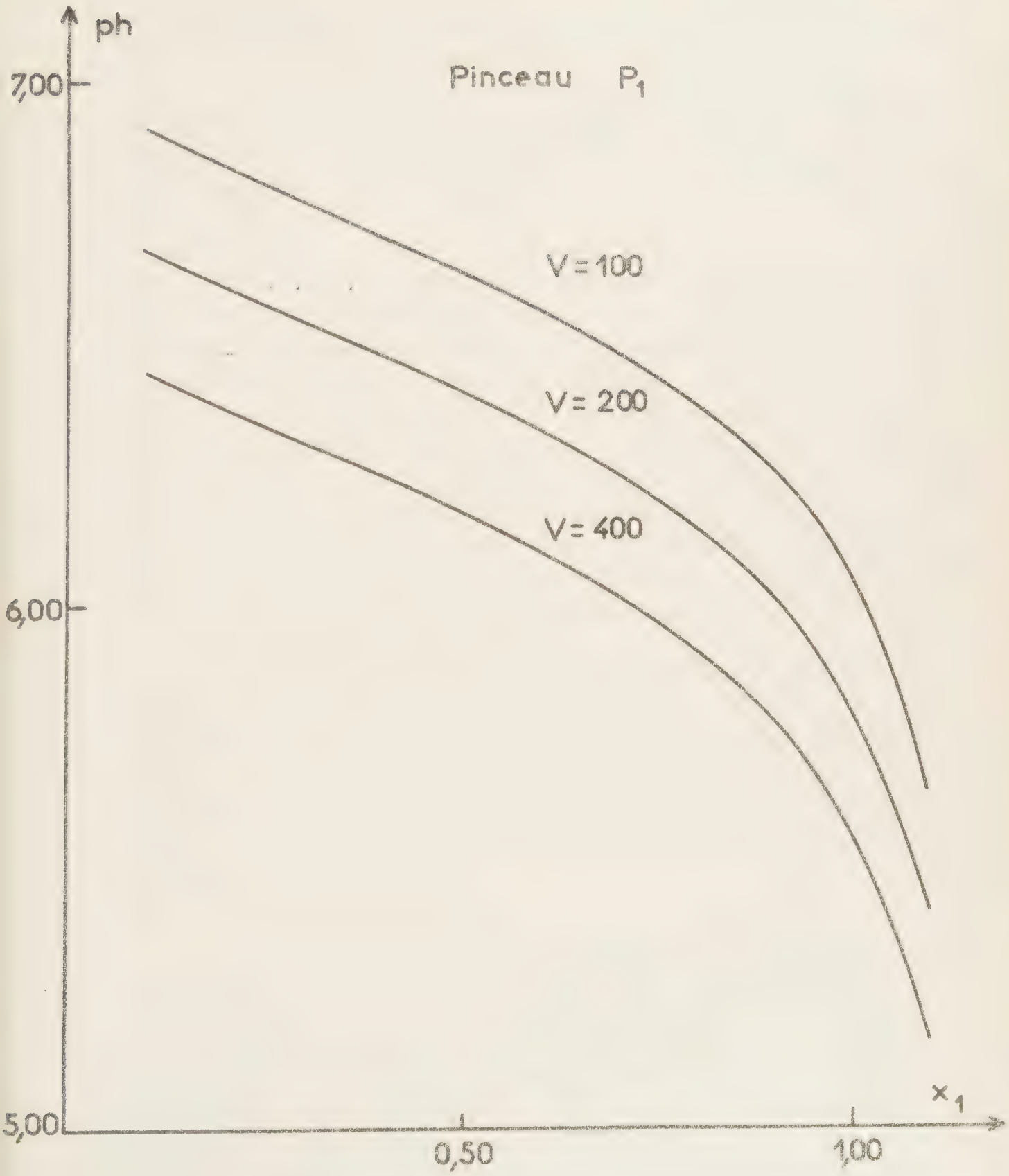


Figure 29

3) Résultats expérimentaux (NaCl 0,5 M) et interprétation

Il nous a semblé intéressant de comparer le comportement de l'ion paratungstate au comportement de l'ion paramolybdate lorsque la concentration du sel de fond est abaissée : nous avons donc fait une étude pour une concentration en NaCl de 0,5 mole/litre.

Les mesures ont été faites de la même façon qu'en milieu 3M. Nous n'avons tracé que trois courbes, pour V = 100, 200 et 400 afin d'appliquer la méthode de la surface potentiométrique et des réductions successives à la courbe intermédiaire correspondant à V = 200. Nous avons pu ainsi comparer nos propres résultats (concernant la variation de la constante de stabilité apparente de l'ion paratungstate A avec la concentration de NaCl) aux résultats obtenus par SASAKI (4, 62) en milieu $NaClO_4$. Il nous semblait intéressant également de comparer nos résultats à ceux obtenus par SCHWING et al. (5, 52) sur le système très voisin des molybdates étudié en présence de NaCl.

Il n'a pas été possible d'étudier les tungstates en présence de NaCl 0,5 M pour $x > 1,10$, la f. é. m. de la pile dérivant trop rapidement lorsque x dépasse cette valeur. Pour $x < 1,10$ toutes les valeurs de ph sont de nouveau extrapolées au temps t = 0, elles sont groupées au tableau XVA. Les valeurs de $ph = f(x_1)$ figurent dans le tableau XVB et le pinceau réduit constitue la fig. (29).

Comme nous l'avons déjà mentionné les calculs n'ont été effectués que pour la courbe intermédiaire correspondant à V = 200. Nous aurions pu effectuer plus de mesures, mais ceci n'était pas nécessaire puisque nous voulions simplement calculer une valeur de la constante de stabilité dans ce milieu. Les résultats des calculs figurent au tableau XVI et nous présentons les courbes $N_1 = f(x_1)$ (fig. 30); $V(WO_4^{2-}) = f(x_1)$ (fig. 31) et enfin la courbe $x_2 = f(ph)$ (fig. 32). Nous remarquons que la

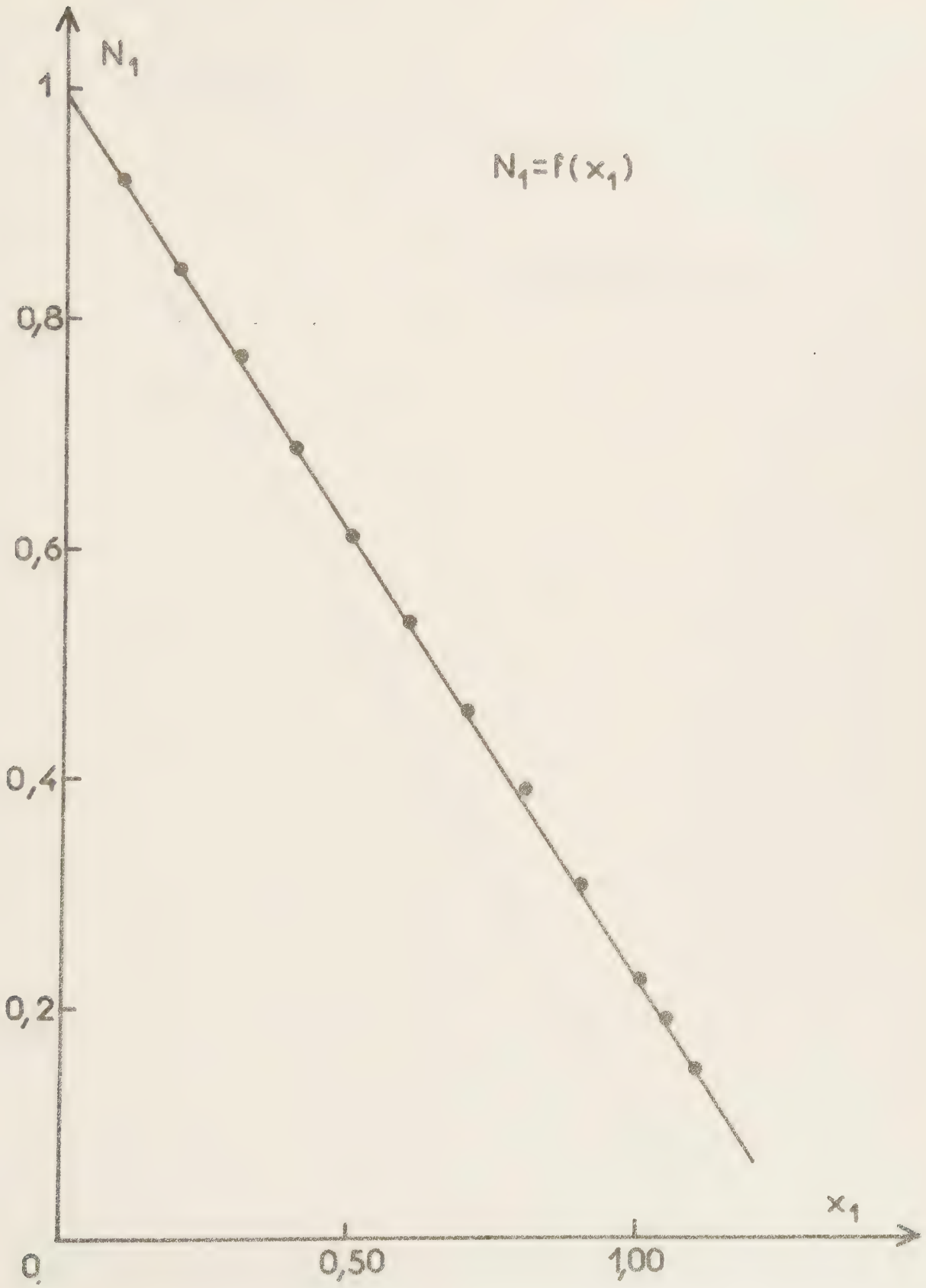


Figure 30

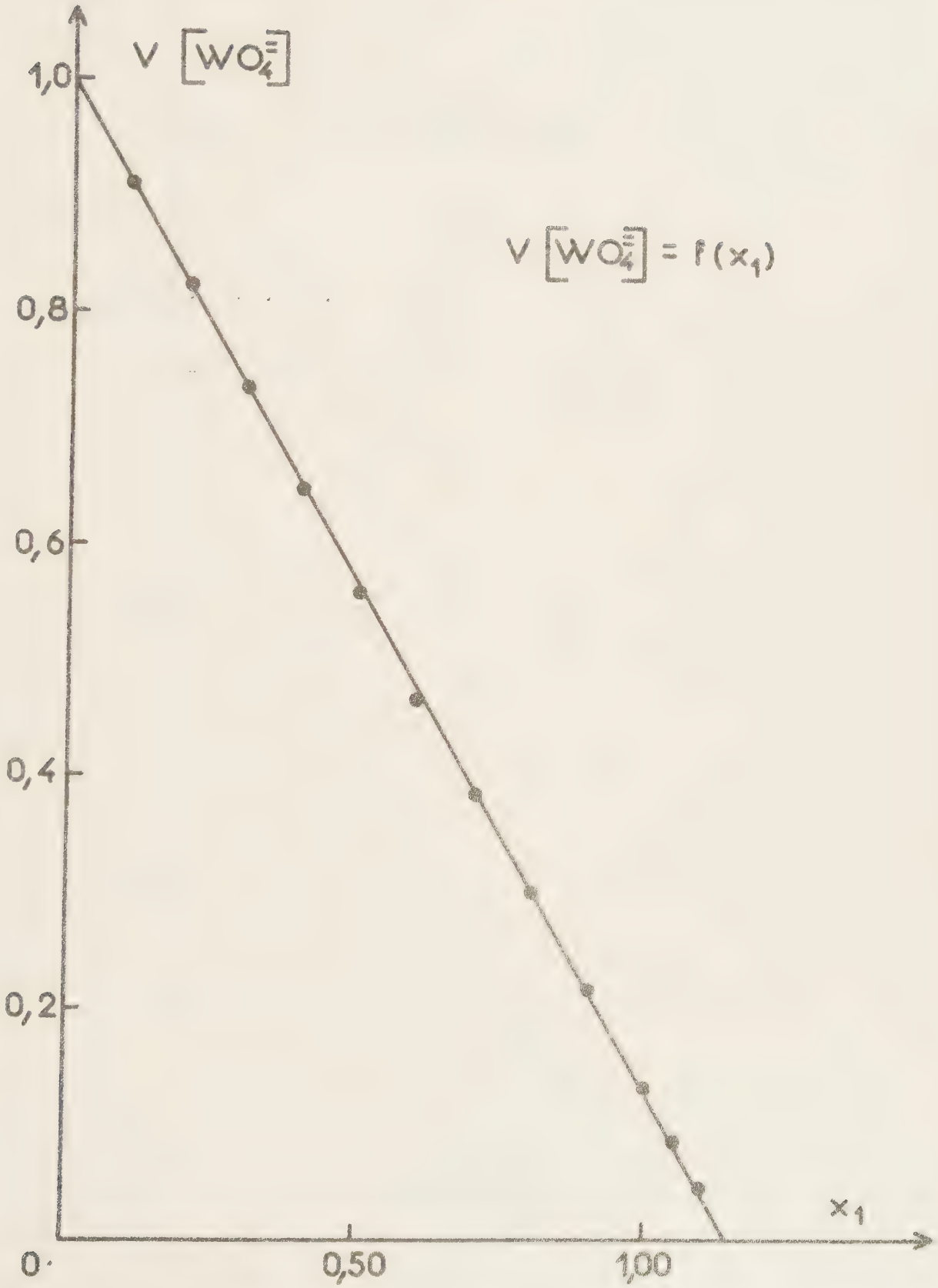


Figure 31

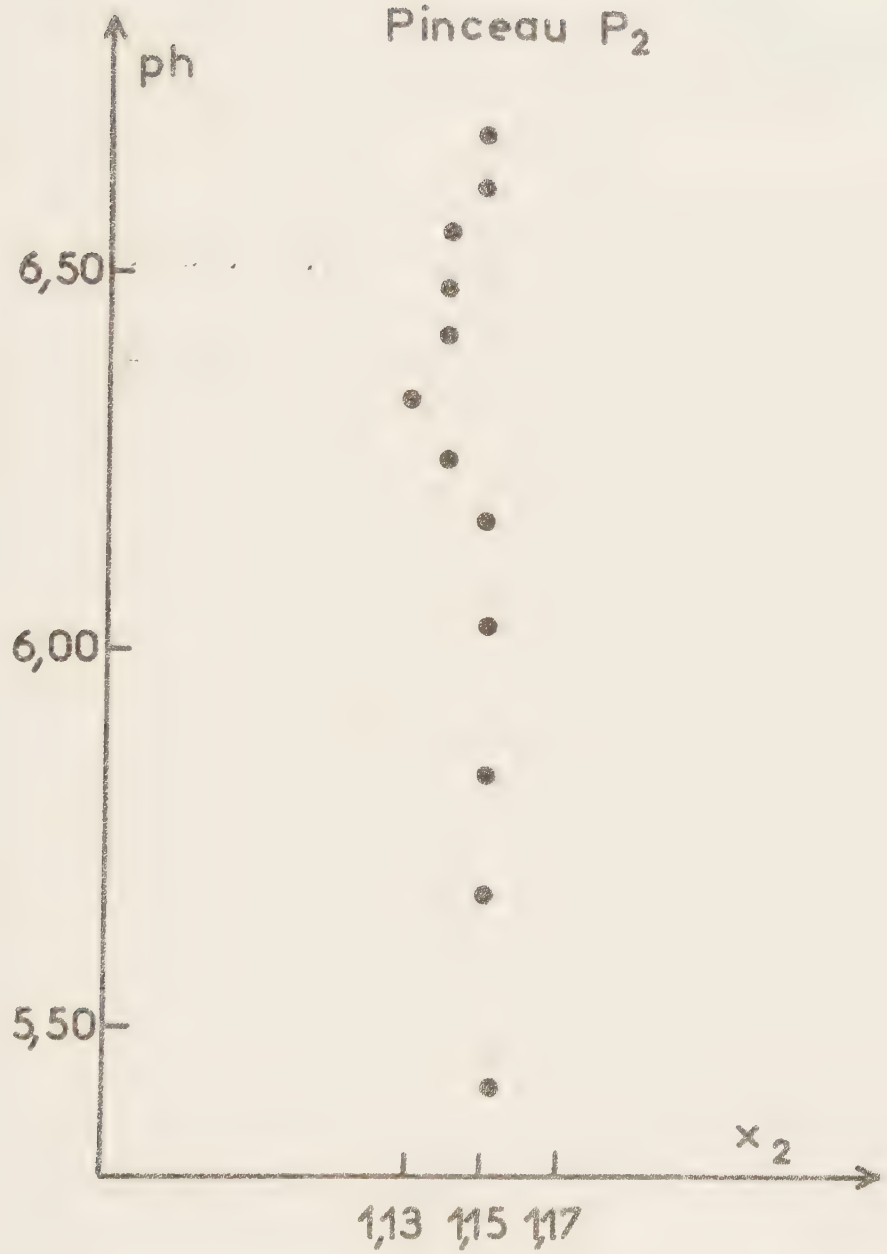


Figure 32

courbe $N_1 = f(x_1)$ est une droite et que tous les points sont bien alignés. Cela veut dire qu'un seul ion se forme de façon notable. La courbe $V(WO_4^{2-})$ coupe l'axe des x_1 pour $x_1 = 1,15$. Cette valeur est très proche de la valeur trouvée en milieu NaCl 3M.

La courbe $x_2 = f(ph)$ (fig. 32) est pratiquement une droite et elle indique pour x_2 la valeur 1,15. Le degré de condensation moyen ν_2, par contre, est sensiblement plus élevé qu'en milieu NaCl 3M, il semble plus voisin de 8-9. L'application de la méthode de Sillén conduit également, dans ce cas, à un degré de condensation voisin de 8. Cela vient peut être du fait que, dans ce milieu, les facteurs d'activité ne sont plus tout à fait constants. Néanmoins, l'extrapolation de la courbe $N_1 = f(x_1)$ ainsi que la deuxième réduction conduisent à l'acidité 1,15 très voisine de celle de l'ion $HW_6O_{21}^{5-}$; enfin lorsqu'on calcule, comme nous l'avons fait ci-dessous, pour différentes valeurs de x_1, le logarithme de la constante de formation de cet ion on trouve des valeurs bien concordantes.

Nous trouvons pour la constante de stabilité K_6',

pour V = 200 $x_1 = 0,4$ $\log K_6' = 57,56$

$x_1 = 0,6$ $\log K_6' = 57,56$

$x_1 = 0,8$ $\log K_6' = 57,58$

ce qui donne pour la constante K_6 la valeur moyenne suivante :

$$\log K_6 = 56,78$$

Nous adopterons une valeur de $\log K_6 = 56,8 \pm 0,1$ pour ce milieu.

x	ph_{100}	ph_{200}	ph_{400}
0,1	6,925	6,679	6,444
0,2	6,826	6,614	6,379
0,3	6,777	6,548	6,311
0,4	6,712	6,483	6,246
0,5	6,635	6,419	6,179
0,6	6,556	6,336	6,104
0,7	6,410	6,490	6,029
0,8	6,391	6,157	5,944
0,9	6,266	6,033	5,795
1,00	6,073	5,838	5,603
1,05	5,914	5,692	5,467
1,10	5,678	5,492	5,309

TABLEAU XV A

x_1	ph'_{100}	ph'_{200}	ph'_{400}
0,1			
0,2			
0,3			
0,4			
0,5			
0,6			
0,7			
0,8			5,94
0,9			5,78
1,00		5,83	5,57
1,05	5,90	5,67	5,43
1,10	5,65	5,42	5,17

TABLEAU XV B

V = 200

x_1	ph_1	$(pw\bar{c}_4^{=})$	N_1	V_2	x_2
0,1	6,68	2,340	0,920	12,7	1,15
0,2	6,61	2,384	0,843	10,6	1,15
0,3	6,55	2,433	0,767	8,9	1,14
0,4	6,48	2,490	0,690	8,4	1,14
0,5	6,42	2,552	0,613	8,5	1,14
0,6	6,34	2,630	0,538	7,7	1,13
0,7	6,25	2,717	0,462	7,9	1,14
0,8	6,16	2,822	0,386	8,2	1,15
0,9	6,03	2,961	0,308	8,7	1,15
1,00	5,84	3,185	0,226	9,1	1,15
1,05	5,67	3,372	0,185	9,1	1,15
1,10	5,42	3,656	0,146	9,3	1,15

TABLEAU XVI

4) Comparaison des résultats obtenus pour les systèmes d'isopolyanions tungstiques et molybdiques

A part nos mesures précédemment faites, on trouve dans la littérature un certain nombre de constantes de stabilité apparentes pour l'ion paratungstique, déterminées à 25°C.

Pour une force ionique nulle, on trouve deux valeurs extrapolées, celle de D.L. KEPERT (47) datant de 1962 : $\log K_6 = 60 \pm 1$ et une valeur plus récente, 1964, pour l'acidification de Na_2WO_4 par HCl, soit $\log K_6 = 59 \pm 1$ (63).

Avec un sel de fond nous n'avons trouvé que deux valeurs à 25°C dues à SASAKI (4, 62)

$\mu = 1$ $NaClO_4$ $\log K_6 = 58,3 \pm 0,1$

$\mu = 3$ $NaClO_4$ $\log K_6 = 60,68 \pm 0,03$

Et nos valeurs

$\mu = 0,5$ NaCl $\log K_6 = 56,8 \pm 0,1$

$\mu = 3$ NaCl $\log K_6 = 59,98 \pm 0,03$

Nous portons ces valeurs sur un graphique avec celles de HAERINGER et SCHWING (5, 52) concernant les isopolymolybdates. Nous constatons qu'une force ionique élevée stabilise ces ions fortement chargés. Nous rapportons aussi, en ce qui concerne l'ion paramolybdique, les résultats d'autres chercheurs utilisant des sels de fond (21). Celui de DANIELE (64), obtenu par spectrophotométrie, est assez différent de la valeur donnée par HAERINGER et SCHWING (52).

Nous pouvons constater aussi que la pente des droites que l'on peut tracer est d'autant plus grande que l'ion est plus chargé. Ainsi la pente de la droite relative à $HW_6O_{21}^{5-}$ ($p=1,2$) est bien comprise entre celle du paramolybdate $Mo_7O_{24}^{6-}$ ($p = 1,6$)

$HW_6O_{21}^{5-}$ ▲ extrapolée μ=0
▲ Sasaki
△ nos résultats

$Mo_7O_{24}^{6-}$ ● Sasaki
○ Haeringer, Schwing
● Daniele

$Mo_6O_{20}^{4-}$ □ Haeringer, Schwing

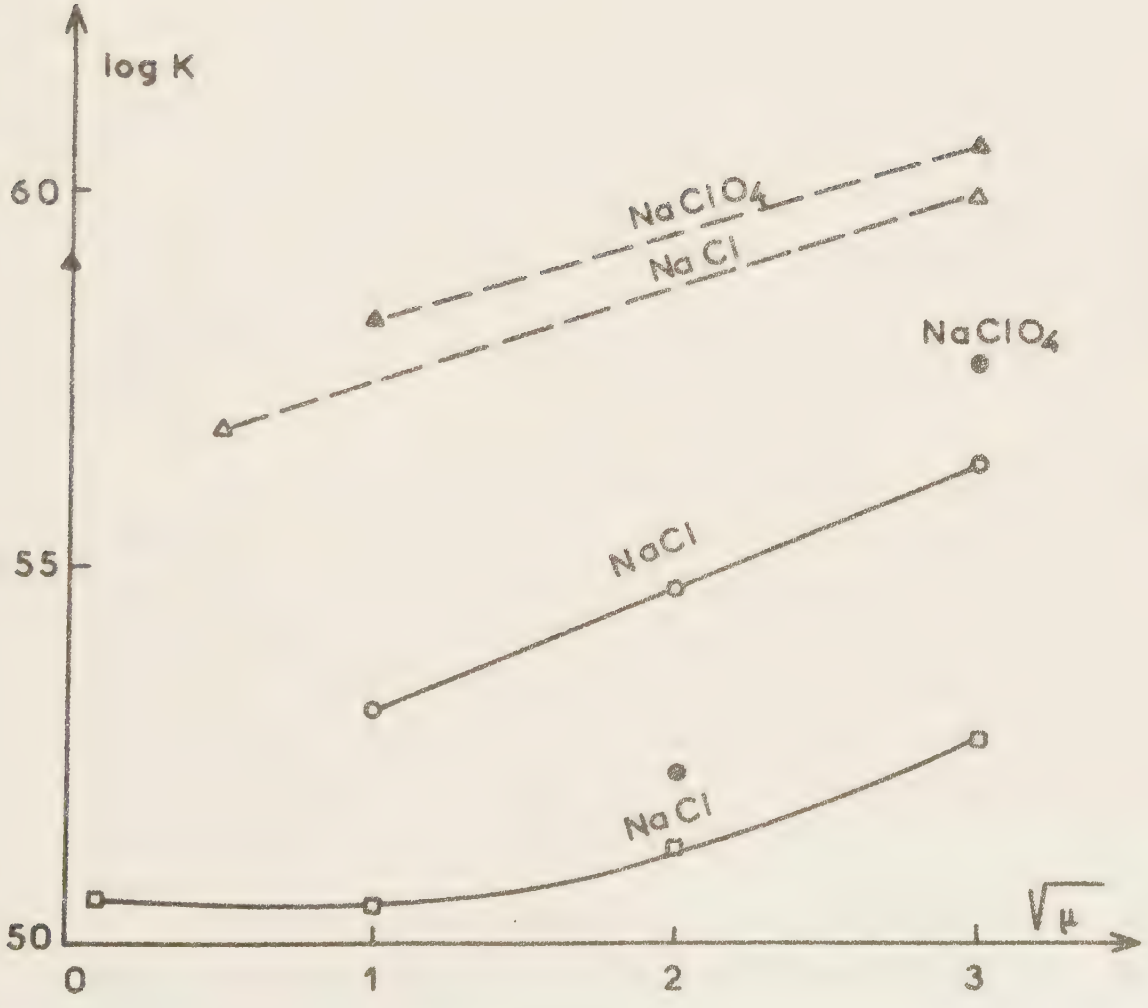


Figure 33

et celle du trimolybdate $Mo_6O_{20}^{4-}$ (p = 1,1). Cela veut dire qu'une force ionique élevée stabilise d'autant plus les ions qu'ils sont plus chargés, ce qui est tout à fait conforme à ce que l'on attendait.

D'autre part, d'après les courbes de la figure 33, il semble que la nature de l'anion du sel de fond ait peu d'influence sur la pente de log K = f(μ), et que cette pente dépend surtout de la chargé de l'isopolyanion formé.

5) Conclusions de l'étude potentiométrique

L'étude potentiométrique nous a permis de montrer que l'acidification d'une solution de Na_2WO_4, aussi bien en présence de NaCl 3M que de NaCl 0,5M conduit, après une vingtaine de minutes, à un premier équilibre impliquant la formation de l'ion paratungstate A, soit $HW_6O_{21}^{5-}$. Ce résultat confirme les travaux que d'autres auteurs avaient, soit effectués avec des sels de fond différents, soit interprêtés par une méthode différente de la nôtre.

En comparant nos résultats à ceux de SASAKI (4,62) nous constatons qu'une variation donnée de la force ionique entraîne pour log $K_{para\ A}$ une variation pratiquement identique dans NaCl que dans $NaClO_4$. Cependant, à force ionique donnée log $K_{para\ A}$ est plus grand dans $NaClO_4$ que dans NaCl: cet effet doit évidemment être attribué à la nature de l'anion introduit par le sel de fond. On constate la même influence de l'anion sur la constante de formation du paramolybdate (voir figure 33).

Enfin il est dommage que l'on ne puisse aller plus loin dans la détermination du pinceau réel, mais une étude faite à 80°C par SASAKI (62) a montré que, même à cette température, les difficultés subsistent: manque de stabilité dans les mesures de f.é.m., précipitation pour les concentrations les plus

importantes et les x_1 voisins de 1,15.

Cependant, une étude polarographique effectuée par SOUCHAY (65) montre qu'en milieu Na_2SO_4 et en fixant le pH à l'aide d'un tampon acide acétique-acétate de sodium on obtenait un équilibre vrai entre l'ion paratungstate A et le ψ métatungstate: nous avons essayé de transposer cette étude en remplaçant Na_2SO_4 par NaCl afin d'étudier cet équilibre dans un milieu voisin de celui pour lequel nous avions effectué l'étude potentiométrique. Malheureusement, en présence de NaCl le ψ métatungstate ne donne pas de vague polarographique exploitable alors que dans Na_2SO_4 la détermination des courants polarographiques est relativement aisée.

Nous avons donc étudié, par polarographie, l'effet de la force ionique, fixée à l'aide de sulfate de sodium, sur la constante de l'équilibre paratungstate A - ψ métatungstate.

III. Etude polarographique des solutions de tungstates acidifiées

A) Généralités

L'étude polarographique des solutions de tungstates acidifiées a fait l'objet d'un grand nombre de publications. En général cette étude est faite dans un but analytique, comme par exemple, dans les travaux de GRENIER et MEITES (66) et de LINGANE et SMALL (67): les conditions nécessaires à l'obtention d'un polarogramme nécessitent l'utilisation de solutions de HCl de concentration supérieure à 4M.

LINGANE et SMALL (67) ont montré que la réduction de W^{VI} se fait facilement en milieu HCl 12M et que l'on observe deux vagues. Pour des milieux moins concentrés en HCl, ils notent les potentiels de demi-onde suivants :

- 0,56 Volt Vs SCE	HCl 12M
- 0,62 V	HCl 10-8M
- 0,64 V	HCl 6M
- 0,66 V	HCl 4M

Pour des concentrations de HCl inférieures à 4M, la solubilité des espèces tungstiques est trop faible. Le dosage polarographique de W(VI) en milieu HCl concentré est effectué de façon courante (68,69) et constitue une méthode sensible de détection de cet élément.

L'étude du mécanisme de la réduction des polyanions tungstiques a aussi retenu l'intérêt de nombreux chercheurs: il faut surtout citer P. SOUCHAY et son école (65, 70, 71) et, en ce qui concerne les hétéropolyanions, l'équipe de L.C.W. BAKER (72,73).

SOUCHAY (65) a montré qu'une solution alcaline ou légèrement acidifiée pour permettre la formation du paratungstate, et laissée au repos pendant un certain temps, ne donne pas de vague caractéristique. Une acidification plus poussée donne naissance au pseudométatungstate qui lui se réduit, dans certaines conditions, en donnant un polarogramme.

Le pseudométatungstate se différencie du métatungstate vrai, obtenu à l'état solide par des propriétés chimiques différentes. Une étude très récente du métatungstate (71) a été faite et les produits de sa réduction ont été isolés.

Nous nous sommes attaché plus particulièrement à l'étude de l'équilibre paratungstate A - pseudométatungstate

$$HW_6O_{21}^{5-} + 2\,H^+ \rightleftharpoons HW_6O_{20}^{3-} + H_2O$$

afin de :

a) calculer la constante d'équilibre

b) d'évaluer l'influence de la force ionique sur cette constante.

En effet, on ne trouve aucune valeur de cette constante d'équilibre dans la littérature, cela étant dû vraisemblablement aux difficultés expérimentales que l'on rencontre. On peut néanmoins tirer une valeur d'un travail de SOUCHAY (65), cette valeur $K \sim 10^8$ ne nous donne qu'un ordre de grandeur.

Pour des raisons que nous avons déjà données, nous avons utilisé Na_2SO_4 comme sel de fond, et nous avons fixé le ph à l'aide d'un tampon acétate de sodium-acide acétique.

Nous avons utilisé un polarographe Metrohm Polarecord type E 261 avec une cellule classique, thermorégulée à (25 ± 0,1)°C à l'aide d'un thermostat Prolabo.

B) Préparation des solutions

Les solutions ont été préparées de façon à avoir une force ionique pratiquement constante et un pH stable.

Pour obtenir une solution contenant une concentration de $\frac{\alpha}{2}$ ions Na^+ par litre, nous avons opéré de la façon suivante en préparant les solutions A et B et la solution C :

A) Solution de $CH_3\ CO_2\ Na$ M/2 + SO_4Na_2 $(\frac{\alpha-1}{4})$ M

B) Solution de WO_4Na_2 βM + SO_4Na_2 $(\frac{\alpha}{4} - 2\beta)$ M

C) Acide acétique pur pour analyses.

Les valeurs des coefficients ont été $\alpha = 1,2$ puis 4.
$\beta = 1/50$ et $1/100$.

Ce qui correspond à des solutions M/2, M et 2M en Na^+.
On mélange des volumes égaux de solutions A et B et on ajoute la solution C à l'aide d'une microburette Manostat de façon à obtenir une solution tampon, en faisant varier le moins possible le volume

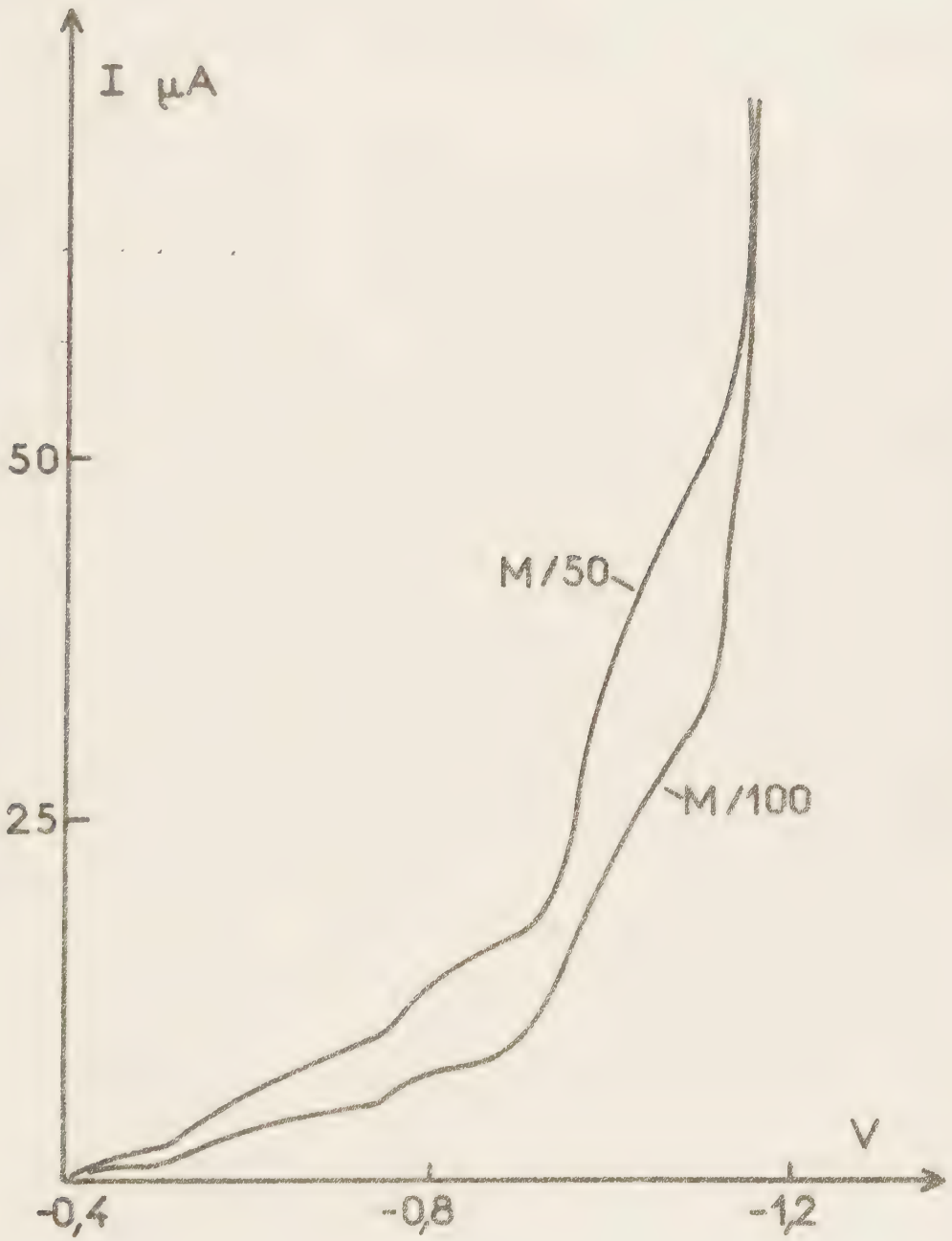


Figure 34

global. Le polarogramme obtenu dans ces conditions pour une concentration 2M en Na^+ est représenté sur la fig. (34). Nous avons utilisé la hauteur du palier situé à -0,85 V par rapport à une électrode Ag-AgCl dans NaCl 3M pour effectuer nos mesures.

Nous avons vérifié que, si l'acidité de la solution croît, la hauteur de la vague croît vers une limite quand tout le tungstate normal s'est transformé en ψ-métatungstate. Nous avons attendu que l'équilibre soit établi en préparant les solutions 48 heures à l'avance. Nous avons vérifié ensuite que les solutions se conservaient et que la transformation métatungstate $\rightleftharpoons$ ψ métatungstate était très lente. En effet le polarogramme du métatungstate est très différent de celui du ψ métatungstate. Nous avons remarqué en faisant le polarogramme du sel de fond seul, que nous obtenions des vagues de réduction de faible hauteur dues vraisemblablement au fait que le vase polarographique en verre adsorbe les tungstates et les libère ensuite lorsqu'il ne contient que le sel de fond. P. JOST, dans un travail en cours, a montré que l'adsorption des molybdates sur le verre peut être mise en évidence par une méthode polarographique. Ce phénomène pourrait expliquer l'anomalie constatée par P. SOUCHAY (65) concernant un courant résiduel élevé.

C) Résultats

Considérons l'équilibre

$$HW_6O_{20}^{3-} \underset{K}{\overset{K'}{\rightleftharpoons}} HW_6O_{21}^{5-} + 2\,H^+$$

Soit C la concentration analytique en tungstène et α la fraction de W sous forme de paratungstate A. Nous pourrons écrire la loi d'action de masse relative à cet équilibre :

$$\frac{C\alpha\,[H^+]^2}{C\,(1-\alpha)} = K'$$

(Nous avons adopté cette notation pour que nos résultats soient exprimés comme ceux de P. SOUCHAY dans sa thèse).

On peut, en prenant le logarithme de cette expression, écrire :

$$\log \frac{\alpha}{1-\alpha} = \log K' + 2\ pH$$

Nous voyons donc que si nous portons $\log \frac{\alpha}{1-\alpha}$ en fonction du pH nous devons obtenir une droite dont la pente est égale à 2.

Nous mesurons la hauteur de vague située à -0,85 V par rapport à l'électrode Ag/AgCl dans NaCl 3M : soit H la hauteur de cette vague à l'endroit où le ψ-métatungstate est seul présent, et soit h la hauteur du palier à un pH où il y a équilibre. Nous en tirons la proportion α de $HW_6O_{21}^{5-}$ correspondante :

$$\alpha = \frac{H-h}{H}$$

Nous avons consigné dans les tableaux (XVII, XVIII, XIX) les valeurs de la hauteur de vague en μA et de $\log \left(\frac{\alpha}{1-\alpha} \right)$. Sur les figures (35, 36, 37) nous avons tracé les droites $\log \left(\frac{\alpha}{1-\alpha} \right)$ en f(pH). Nous avons calculé les pentes de ces droites: elles sont égales quelle que soit la concentration du sel de fond à 1,95 $\pm$ 0,1 en bon accord avec la valeur 2 que l'on devrait trouver.

De ces mesures on peut alors déduire K'

$$K' \ (0{,}5M \text{ en } Na^+) = 5{,}3\ 10^{-9}$$

$$K' \ (M \text{ en } Na^+) = 10{,}5\ 10^{-9}$$

$$K' \ (2M \text{ en } Na^+) = 12{,}3\ 10^{-9}$$

En fait cette notation a été utilisée pour comparer directement à la valeur de K' que l'on peut extrapoler du travail de SOUCHAY (65) ou de celui de Mlle HOOGSTOEL (41) qui donnent $K' \sim 10^{-8}$, donc en accord satisfaisant avec nos résultats.

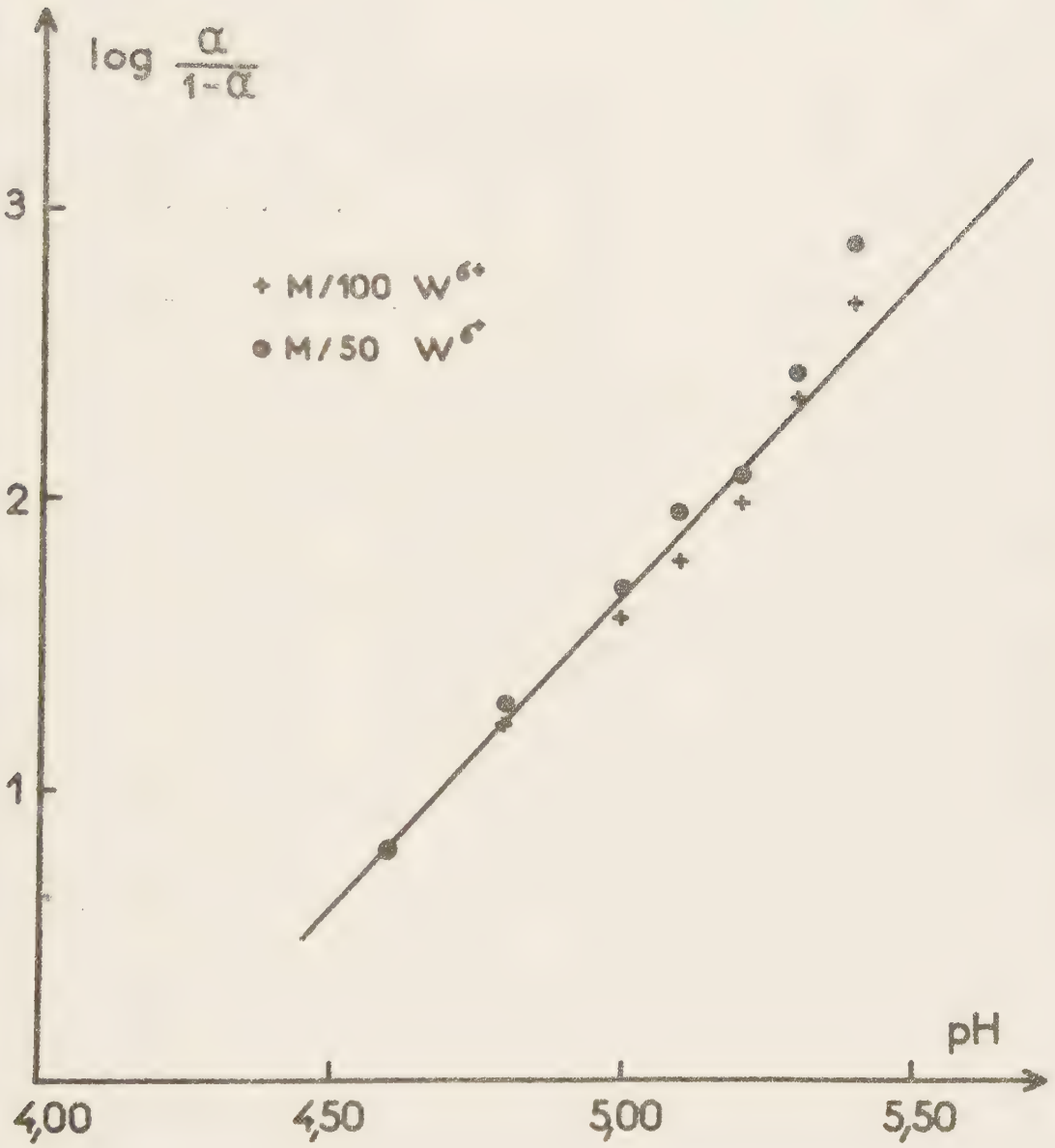


Figure 37

SEL DE FOND M/2 en Na^+

	WO_4^{2-} M/100				WO_4^{2-} M/50			
ph	$h\mu_A$	$\frac{H-h}{h}$	$\log\left[\frac{\alpha}{1-\alpha}\right]$	log K'	$h\mu_A$	$\frac{H-h}{h}$	$\log\left[\frac{\alpha}{1-\alpha}\right]$	log K'
4,00	9				18			
4,40	9				18			
4,60	8,5	5,9	0,78	-8,42	17	5,9	0,78	-8,42
4,80	7,75	16,1	1,21	-8,49	14,75	22,1	1,34	-8,26
5,00	6,5	34,9	1,59	-8,41	12	63,6	1,75	-8,25
5,10	5,5	63,6	1,80	-8,40	9,3	93,5	1,96	-8,26
5,20	4,5	100	2,00	-8,40	7	157	2,10	-8,30
5,30	2,8	221,4	2,35	-8,25	4,5	300	2,45	-8,15
5,40	1,6	462,5	2,67	-8,13	2	800	2,90	-7,90

TABLEAU XVII

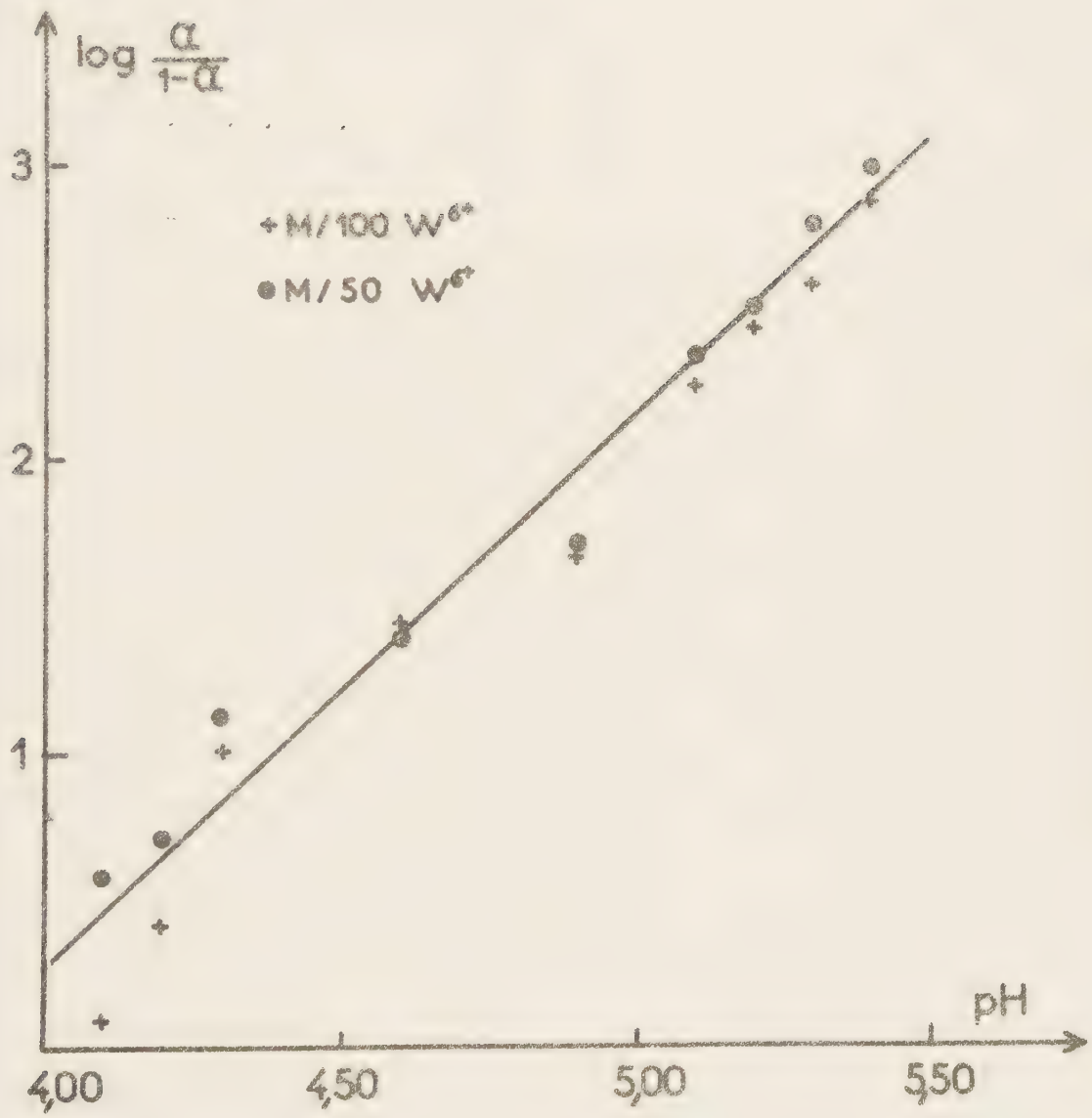


Figure 36

SEL DE FOND M en Na^+

	WO_4^{2-} M/100				WO_4^{2-} M/50			
ph	h_{u_A}	$\frac{H-h}{h}$	$\log\left[\frac{\alpha}{1-\alpha}\right]$	log K'	h_{u_A}	$\frac{H-h}{h}$	$\log\left[\frac{\alpha}{1-\alpha}\right]$	log K'
3,80	16,4				8,3			
4,00	16,4				8,3			
4,10	15,8	3,8	0,58	-7,62	8,25	1,2	0,10	-8,10
4,20	15,6	5,1	0,71	-7,69	8,2	2,4	0,39	-8,01
4,30	14,4	13,9	1,14	-7,54	7,6	10,5	1,02	-7,58
4,60	13	26,1	1,42	-7,78	6,8	23,5	1,37	-7,83
4,90	10,8	51,8	1,71	-8,19	5,8	44,8	1,65	-8,15
5,10	5	228	2,36	-7,84	3	180	2,25	-7,95
5,20	3,5	368,6	2,57	-7,83	2,4	250	2,40	-8,00
5,30	2,3	613	2,79	-7,61	1,6	400	2,60	-8,00
5,40	1,4	1070	3,03	-7,80	1	740	2,87	-7,93

TABLEAU XVIII

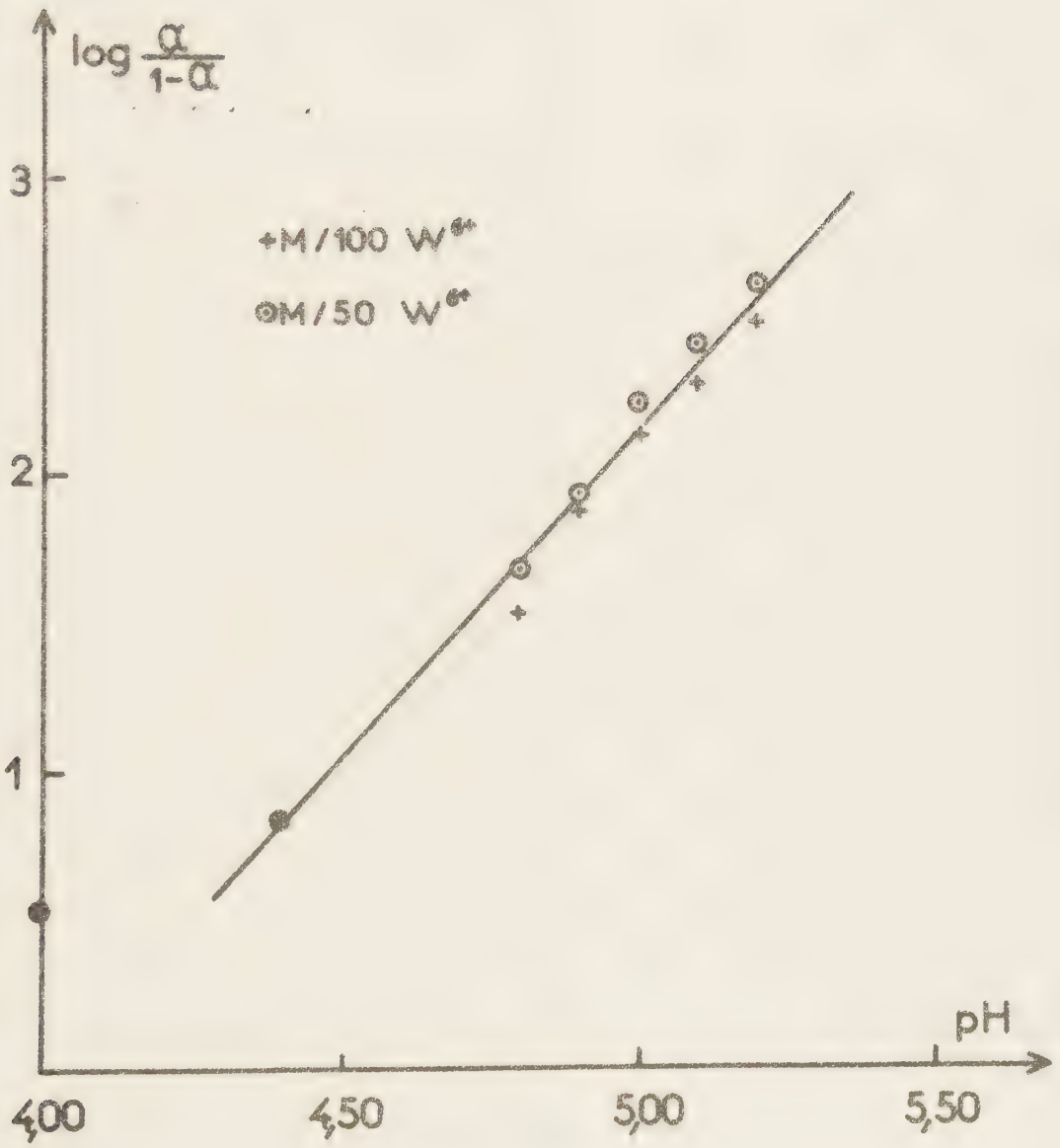


Figure 35

SEL DE FOND 2M en Na^+

	WO_4^{2-} M/100				WO_4^{2-} M/50			
ph	$h\mu_A$	$\frac{H-h}{h}$	$\log\left[\frac{\alpha}{1-\alpha}\right]$	log K'	$h\mu_A$	$\frac{H-h}{h}$	$\log\left[\frac{\alpha}{1-\alpha}\right]$	log K'
3,20	7,5				15			
3,60	7,5				15			
4,00	7,25	3,45	0,54	-7,46	14,5	3,45	0,54	-7,46
4,40	7	7,14	0,85	-7,95	14	7,14	0,85	-7,95
4,80	5,6	33,9	1,53	-8,07	10	50	1,70	-7,90
4,90	4,3	75	1,87	-7,93	8,3	80	1,90	-7,90
5,00	3,2	134,4	2,13	-7,87	5,4	177,8	2,25	-7,75
5,10	2,5	200	2,30	-7,90	3,9	284,6	2,45	-7,75
5,20	1,8	316,7	2,50	-7,90	2,8	435,7	2,64	-7,76

TABLEAU XIX

La constante K, concernant la formation du ψ métatungstate à partir du paratungstate A est égale à $\frac{1}{K'}$.

On obtient donc, à 25°C :

$$K\ (0{,}5M\ Na^+) = 18{,}7\ 10^7$$
$$K\ (\ M\ Na^+) = 9{,}5\ 10^7$$
$$K\ (\ 2M\ Na^+) = 8{,}1\ 10^7$$

Nous remarquons donc que l'ion paratungstate A ($HW_6O_{21}^{5-}$),ion le plus chargé,est d'autant plus stable que la force ionique est plus élevée : ce résultat était attendu.

La précision sur la mesure de K est de $\pm$ 10 % environ. La méthode polarographique, est de très loin moins précise que la méthode potentiométrique pour déterminer des constantes d'équilibres.

En conclusion, cette étude polarographique nous a permis de préciser la constante d'équilibre paratungstate A - ψ métatungstate qui ne figurait pas dans la littérature et de voir l'influence de la concentration du sel de fond sur la valeur de la constante apparente d'équilibre.

CONCLUSIONS GENERALES

L'étude potentiométrique des tungstates a attiré notre attention sur la dégradation de l'électrode de verre utilisée dans ces milieux : cette dégradation se manifeste par une dérive apparente en pH pouvant atteindre, dans le cas des tungstates, une unité pH en 20 heures. Nous avons pu montrer que cette dérive est également très importante dans les solutions de molybdates et de vanadates. Elle est encore très nette bien que moins importante dans des solutions contenant des arséniates, phosphates, borates, arsénites ou des ions Al^{3+}.

Pour rendre compte de cette dérive, et en particulier de son sens, nous avons émis l'hypothèse d'une substitution possible de Si^{4+} dans le squelette silicique du verre par les cations W^{6+}, Mo^{6+}, V^{5+}, As^{5+}, P^{5+}, B^{3+}, As^{3+}, Al^{3+}. Cette hypothèse a été étayée par l'étude de la cinétique de dissolution de SiO_2 dans les milieux tungstique, molybdique et vanadique ainsi que par l'étude de la cinétique de fixation de W sur l'électrode. On peut d'ailleurs remarquer que les diamètres ioniques de W^{6+}, Mo^{6+}, V^{5+}, As^{5+}, P^{5+}, B^{3+}, As^{3+} et Al^{3+} sont tous assez voisins de celui de Si^{4+} et que, d'un point de vue géométrique, la substitution de ces cations à Si^{4+} n'est pas impossible.

Enfin, nous avons essayé d'établir des corrélations entre la vitesse de la dérive apparente du pH et certaines propriétés des oxydes dont dérivent les cations étudiés : on constate en particulier que seuls conduisent à une dérive apparente du pH les cations dont les oxydes sont vitrescibles. Dans l'état actuel de nos recherches sur l'électrode de verre ces corrélations constituent de simples données dont l'utilité et la signification resteraient à préciser: il nous a cependant semblé intéressant de les mentionner.

Dans la deuxième partie de notre travail nous avons étudié l'influence de la force ionique sur les équilibres :

(1) $6\ WO_4^{2-} + 7\ H^+ \rightleftharpoons HW_6O_{21}^{5-} + 3\ H_2O$

et

(2) $HW_6O_{21}^{5-} + 2\ H^+ \rightleftharpoons HW_6O_{20}^{3-} + H_2O$

Le premier équilibre a été étudié par potentiométrie à l'aide d'une électrode à quinhydrone. Le logarithme de la constante de stabilité de l'ion $HW_6O_{21}^{5-}$ a été trouvé égal à :

$\text{Log } K_{\text{para A}} = 59,98 \pm 0,03$ dans NaCl 3M

et

$\text{Log } K_{\text{para A}} = 56,8 \pm 0,1$ dans NaCl 0,5M.

La comparaison de ces résultats avec ceux trouvés par SASAKI en milieu $NaClO_4$ conduit aux constatations suivantes :

a) La variation du logarithme de la constante apparente de stabilité ne dépend pratiquement pas de la nature du sel de fond mais principalement de la variation de la force ionique.

b) La nature du sel de fond détermine cependant la valeur absolue de la constante apparente de stabilité: ainsi à force ionique égale l'ion paratungstate A est plus stable en présence de $NaClO_4$ qu'en présence de NaCl.

La comparaison de nos résultats avec ceux trouvés par HAERINGER et SCHWING dans l'étude des molybdates effectuée en présence de NaCl montre que l'effet de la force ionique sur la stabilité de ces isopolyanions est d'autant plus important que l'isopolyanion est plus chargé: ainsi, pour une variation donnée de la force ionique l'accroissement de stabilité est plus importante pour $Mo_7O_{24}^{6-}$ que pour $HW_6O_{21}^{5-}$ ou $Mo_6O_{20}^{4-}$.

Le deuxième équilibre impliquant l'ion paramolybdate A et l'ion ψ métatungstate a été étudié par polarographie, en présence de $Na_2\ SO_4$. La constante de formation du ψ métatungstate à partir du paratungstate A diminue lorsque la force ionique croît comme le montre le tableau suivant :

K pour l'équilibre (2) :	$18{,}7 \cdot 10^7$	dans	Na_2SO_4	0,25 M
	$9{,}5 \cdot 10^7$	"	"	0,5 M
	$8{,}1 \cdot 10^7$	"	"	M

Dans tous les cas on constate donc, comme il fallait s'y attendre, qu'un accroissement de la force ionique, stabilise les isopolyanions les plus chargés.

BIBLIOGRAPHIE

(1) O. GLEMSER, W. HOLZNAGEL, W. HÖLTJE und E. SCHWARZMANN, Z. Naturforschung, 1965, 20b, 725.

(2) J.P. SCHWING, J. Chim. Phys., 1964, 61, 491.

(3) M.L. FREEDMANN, J. Am. Chem. Soc., 1958, 80, 2072.

(4) Y. SASAKI, Acta Chem. Scand., 1961, 75, 175.

(5) J.P. SCHWING, J. Chim. Phys., 1964, 61, 508.

(6) J. LEFEBVRE, J. Chim. Phys., 1957, 54, 553.

(7) J. BYE, J.P. SCHWING et J. LAMBERT, Proceedings 7ICCC, Stockholm, 1962, 201.

(8) L.G. SILLEN, Acta Chem. Scand., 1954, 8, 299-335.

(9) G. GOLDSTEIN et J.P. SCHWING, Bull. Soc. Chim., 1967, 728.

(10) PHILIPS, Notice d'emploi du pHmètre PR 9400.

(11) J. AVESTON, Inorg. Chem., 1964, 3, 981.

(12) W.H. ZACHARIASEN, J. Am. Chem. Soc., 1932, 54, 3841

(13) B.F. WARREN, Chem. Rev., 1940, 26, 237.

(14) G.A. PERLEY, Anal. Chem., 1949, 21, 394.

(15) IVES et JANZ, References Electrodes, Academie Press, New-York, 1961, Chap. 5 (R.G. Bates).

(16) E. SOERENSEN et T. LUNDGAARD, J. Electroanal. Chem. 1965, 9, 128.

(17) G.A. RECHNITZ et H.F. HANEKA, Z. Anal. Chem., 1965, 214,252.

(18) G. HAUGAARD, Nature, 1937, 120, 66.
Glastech. Ber., 1939, 17, 104.

(19) W.S. HUGHES, J. Am. Chem. Soc. 1922, 44, 2860.

(20) K. HOROWITZ, Z. Physik., 1923, 15, 369.

(21) R.G. BATES, Determination of pH, J. Wiley & Sons, New-York 1964

(22) W. EITEL, The Physical Chemistry of the Silicates, The University of Chicago Press, Chicago 1954.

(23) C.N. FENNER, Z. für Anorg. Chem., 1914, 85, 133.
Am. J. Sci. 1913, 36, 331.
J. Washington Acad. Sci., 1912, 2, 471.

(24) KRACEK, J. Am. Chem. Soc., 1939, 61, 2863.

(25) BRAESCO, Ann. Phys. 1920, 14, 5.

(26) S. FURUCHI and T. UNO, Repts. Res. Labos. Asahi Glass Co, 1953, 3,11.

(27) R.G. BATES, J. Res. Nat. Bur. of Stand., 1962, 66A, 179.

(28) P.G.SIBBALD and G. MATSUYAMA, Anal. Chem. 1963, 35, 1718.

(29) A.L. BUDD, Chim. Anal., 1964, 6, 52.

(30) R.J.H. GELSING, H.N. STEIN and J.M. STEVELS, Phys. and Chem. of Glasses, 1966, 7, 185.

(31) R.H. BUSEY and O.L. KELLER Jr., J. Chem. Phys. 1964, 41, 215.

(32) V.M. GOLDSCHMIDT, J. Am. Chem. Soc. 1937, 660.
Pascal Chimie Minérale, Masson et Cie, Paris, T. VIII, p. 5.

(33) H. RAWSON, Inorganic Glass forming systems, Academic Press, London, 1967, p. 26.

(34) J. LAGRANGE : Communication privée.

(35) P.G. BREWER and J.P.RILEY, Anal. Chim. Acta, 1966, 35, 514.

(36) G. CHARLOT, Les méthodes de la chimie analytique, Analyse quantitative minérale, 4ème éd., Masson, Paris 1961, p. 897.

(37) E. BERGER, J. Soc. Glass. Technol. 1936, 20, 257.

(38) L. HOLLAND, The properties of the Glass Surface, Chapmann & Hall Ltd, Londres 1964, p. 145.

(39) G. TELLER, Bull. Soc. Chim. 1959, 1531.

(40) L. RIGO, Thèse N° 133 ID, Strasbourg 1963.

(41) C. HOOGSTOEL, Rapport DEA Electrochimie, Strasbourg 1967.

(42) G. HAUGAARD, J. Phys. Chem., 1941, 45, 148.

(43) K.H. SUN, J. Am. Ceram. Soc. 1947, 30, 277.

(44) K.H. SUN and M.L. HUGGINS, J. Phys. Colloïd. Chem. 1947, 51, 438.

(45) C.H. KLINE : Symposium on structure and properties of heteropolyanions, Am. Chem. Soc., Atlantic City, 1956, p. 1.

(46) H.T.S. BRITTON, J. Chem. Soc., 1927, 146.

(47) D.L. KEPPERT, Progr. Inorg. Chem., 1962, 4, 199.

(48) P. SOUCHAY, Ann. Chim. (Paris), 1943, 18, 61.

(49) G. BIEHLER, Ann. Chim. (Paris), 1947, 22, 489.

(50) G.S. RAO et S.N. BANERGEE, Chem. Abstr. 1959, 53, 2749.

(51) P. SOUCHAY, Ann. Chim. (Paris) 1943, 18, 73.

(52) M. HAERINGER et J.P. SCHWING, Bull. Soc. Chim. 1967, 208.

(53) H.T.S. BRITTON, Hydrogen Ions, 4th Ed., Chapmann & Hall, London 1955.

(54) H.S. HARNED et R.W. EHLERS, J. Am. Chem. Soc. 1933, 55, 2179.

(55) A.K. COVINGTON, J.V. DOBSON and LORD WYNNE-JONES, Trans. Faraday Soc. 1965, 61, 2058.
Electrochimica Acta 1967, 12, 513.

(56) R. HUGEL, Thèse Doctorat ès-Sciences, Strasbourg 1964.

(57) G. SCHORSCH, Bull. Soc. Chim. 1965, 985.

(58) L. CIAVATTA, Arkiv Kemii, 1963, 20, 417.

(59) P. SZARVAS et E.C. KUKRI, Z. Anorg. Chem. 1960, 305, 55.

(60) G. SCHWARZENBACH, G. GEIER, J. LITTLER, Helv. Chim. Acta, 1962, XLV, 2601.

(61) J. AVESTON, Inorg. Chem. 1964, 3, 981.

(62) Y. SASAKI, Proceedings 7 ICCC Stockholm 1962, 171.

(63) D.S. VESLINOVIC, D.Z. SUZNJEVIC et M.V. SUSIC, Bull. Soc. Chim. Beograd, 1964, 29, 321.

(64) G. DANIELE, Gazzetta 1961, 1371.

(65) P. SOUCHAY, Ann. Chim. 1943, 18, 73.

(66) J.W. GRENIER et L. MEITES, Anal. Chim. Acta 1956, 14, 482.

(67) J.J. LINGANE et L.A. SMALL, J. Am. Chem. Soc. 1949, 71, 793.

(68) M.V. STACKELBERG, P. KLINGER, W. KOCH et E. KRATH, Forschungsberichte Tech. Mitt,Krupp, Essen, 1939, 2, 59.

(69) R. BOCK et B. BOCKHOLT, Zeit. für Anal. Chem. 1966, 216, 21.

(70) P. SOUCHAY, Talanta, 1965, 12, 1187.

(71) C. TOURNE, Bull. Soc. Chim. 1967, 9, 3196.

(72) L.C.W. BAKER and M.T. POPE, J. Am. Chem. Soc. 1960, 82, 4176.

(73) M.T. POPE et G.M. VARGA, Jr. Inorg. Chem. 1966, 5, 1249.

Propositions données par la Faculté
ou, éventuellement, seconde Thèse :

LA CHIMIE DU MUONIUM

Strasbourg, le 4 Juin 1968

Le Président du Jury,

signé: J. BYE

VU et permis d'imprimer

Strasbourg, le 4 Juin 1968

Pour le Doyen,

signé : J. BRENET